

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003831

International filing date: 01 March 2005 (01.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-062549
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

01.03.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 5 日
Date of Application:

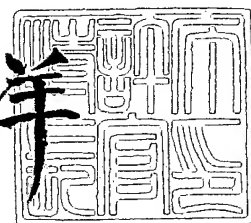
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 6 2 5 4 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 6 2 5 4 9]

出 願 人 協和化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P04KY00001
【提出日】 平成16年 3月 5日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C01F 7/70
C08L101/00
【発明者】
【住所又は居所】 香川県坂出市林田町 4 2 8 5 協和化学工業株式会社 研究開発
部内
【氏名】 王 興東
【発明者】
【住所又は居所】 香川県坂出市林田町 4 2 8 5 協和化学工業株式会社 研究開
発部内
【氏名】 岡田 彰
【特許出願人】
【識別番号】 000162489
【氏名又は名称】 協和化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100080609
【弁理士】
【氏名又は名称】 大島 正孝
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 006954
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【物件名】 図面 1
【包括委任状番号】 9717262

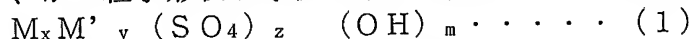
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

レーザー回折法によって測定される累積粒度分布曲線の 25% 値および 75% 値の粒径をそれぞれ D_{25} および D_{75} として

$$1 < D_{75} / D_{25} < 1.2$$

であり、かつ粒子形状が球状である下記式 (1) で表わされるアルナイト類化合物粒子。



ただし M は少なくとも 1 種の一価の陽イオン、 M' は少なくとも 1 種の三価の金属イオンを表わし、式中 $0.9 \leq x \leq 1.2$ 、 $2.7 \leq y \leq 3.3$ 、 $1.7 \leq z \leq 2.4$ 、 $5.7 \leq m \leq 6.6$ とする。

【請求項 2】

レーザー回折法によって測定される累積粒度分布曲線の 25% 値および 75% 値の粒径をそれぞれ D_{25} および D_{75} として $1.05 < D_{75} / D_{25} < 1.15$ である、請求項 1 記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 3】

レーザー回折法によって測定される累積粒度分布曲線の 25% 値および 75% 値の粒径をそれぞれ D_{25} および D_{75} として $1.1 < D_{75} / D_{25} < 1.15$ である、請求項 1 記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 4】

粒子の形状が一对状であることを特徴とするアルナイト類化合物粒子。

【請求項 5】

粒子の形状が直方体状であることを特徴とするアルナイト類化合物粒子。

【請求項 6】

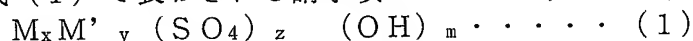
粒子の形状が円盤状であることを特徴とするアルナイト類化合物粒子。

【請求項 7】

粒子の形状が六角板状であることを特徴とするアルナイト類化合物粒子。

【請求項 8】

下記式 (1) で表わされる請求項 4～7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。



ただし M は少なくとも 1 種一価の陽イオン、 M' は少なくとも 1 種の三価の金属イオンを表わし、式中 $0.9 \leq x \leq 1.2$ 、 $2.7 \leq y \leq 3.3$ 、 $1.7 \leq z \leq 2.4$ 、 $5.7 \leq m \leq 6.6$ とする。

【請求項 9】

前記式 (1) において M がナトリウムでありかつ M' がアルミニウムである請求項 4 記載の粒子の形状が一对状であるアルナイト類化合物粒子。

【請求項 10】

前記式 (1) において M が水素でありかつ M' がアルミニウムである請求項 5 記載の粒子の形状が直方体状であるアルナイト類化合物粒子。

【請求項 11】

前記式 (1) において M がナトリウムでありかつ M' がアルミニウムである請求項 6 記載の粒子の形状が円盤状であるアルナイト類化合物粒子。

【請求項 12】

前記式 (1) において M がナトリウムでありかつ M' がアルミニウムである請求項 7 記載の粒子の形状が六角板状であるアルナイト類化合物粒子。

【請求項 13】

レーザー回折法によって測定される累積粒度分布曲線の 25% 値および 75% 値の粒径をそれぞれ D_{25} および D_{75} として $1 < D_{75} / D_{25} < 1.5$ を満足する請求項 4～7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 14】

レーザー回折法によって測定される累積粒度分布曲線の 25% 値および 75% 値の粒径を

それぞれ D_{25} および D_{75} として $1 < D_{75} / D_{25} < 1.4$ を満足する請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 1 5】

レーザー回折法による平均粒径に対し、個々の粒子径 ($W_{\mu m}$) が、下記範囲

$$(\text{平均粒径} \times 0.85) < W_{\mu m} < (\text{平均粒径} \times 1.15)$$

を満足する粒子の割合が 40 % 以上である請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 1 6】

レーザー回折法による平均粒径に対し、個々の粒子径 ($W_{\mu m}$) が、下記範囲

$$(\text{平均粒径} \times 0.85) < W_{\mu m} < (\text{平均粒径} \times 1.15)$$

を満足する粒子の割合が 60 % 以上である請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 1 7】

レーザー回折法による平均粒径が $0.1 \sim 20 \mu m$ である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 1 8】

BET 法による比表面積が $0.1 \sim 300 m^2 / g$ である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 1 9】

重量比 5 % の水溶媒懸濁液の $25^\circ C$ における pH 値が $4.0 \sim 7.0$ 範囲にある請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 2 0】

前記式 (1) において M が、 Na^+ 、 K^+ 、 H^+ 、 NH_4^+ から選ばれる少なくとも 1 種の 1 価の陽イオンである、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 2 1】

前記式 (1) において M' が、 Fe^{3+} および / または Al^{3+} である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 2 2】

粒子厚み / 粒子径の比が $0.05 \sim 1.0$ の範囲にある請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 2 3】

$300^\circ C$ 以上 $1000^\circ C$ 以下で焼成された請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 2 4】

高級脂肪酸類、アニオン系界面活性剤、リン酸エステル類、カップリング剤および多価アルコールと脂肪酸のエステル類よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種類の表面処理剤により表面処理された請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 2 5】

金属酸化物、複合金属水酸化物、塩基性炭酸塩、ケイ酸塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 種類の表面修飾剤により表面修飾された請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【請求項 2 6】

三価金属の硫酸塩、1 価の陽イオンの硫酸塩および / または硝酸塩混合溶液に、1 価の陽イオンを含む水酸化アルカリ水溶液を添加して加熱反応させることによりアルナイト類化合物粒子を生成させる方法において、該加熱反応を有機酸の存在下において行わせることを特徴とするアルナイト類化合物粒子の製造方法。

【請求項 2 7】

三価金属の硫酸塩が硫酸アルミニウムである請求項 2 6 記載のアルナイト類化合物粒子の製造方法。

【請求項 2 8】

1 価の陽イオンが Na^+ 、 K^+ 、 H^+ 、 NH_4^+ から選ばれる少なくとも 1 種類以上である請求項 2 6 記載のアルナイト類化合物粒子の製造方法。

【請求項 2 9】

有機酸が蔞酸、クエン酸およびリンゴ酸なる群から選ばれる少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項 2 6 記載のアルナイト類化合物粒子の製造方法。

【請求項 3 0】

有機酸が蔞酸であることを特徴とする請求項 2 6 記載のアルナイト類化合物粒子の製造方法。

【請求項 3 1】

請求項 1 ～ 7 の何れかに記載のアルナイト類化合物粒子を含むことを特徴とする吸着剤組成物。

【請求項 3 2】

請求項 1 ～ 7 の何れかに記載のアルナイト類化合物粒子を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】アルナイト類化合物粒子、その製造方法およびその利用方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルナイト類化合物粒子、その製造方法およびその利用に関する。すなわち、種々の分野、例えば建設、食品、農業、半導体、電子写真、医療、化粧品、化学、樹脂、繊維、ゴムまたはその他工業分野に使用することができるアルナイト類化合物粒子およびその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、均一な粒径を持つ球状、一対状、立方体状、円盤状、または六角板状の、pHが弱酸性乃至中性に保たれており、吸湿性が少なく樹脂、ゴム等への添加性に優れたアルナイト類化合物粒子、その製造方法およびその利用に関する。本発明のアルナイト類化合物粒子は、セメント用添加剤および硬化促進剤；食品の添加剤、ビール、醤油等発酵食品用濾過助剤；農薬の添加剤および担体、各種農業用フィルムの添加剤；半導体封止剤用添加剤、耐熱セラミックス用の添加剤；電子写真用トナーおよびトナー外添剤、二成分系トナーのキャリアー；医薬品の添加剤および担体；化粧品用添加剤、消臭または抗菌剤；染料および顔料の担体および添加剤；触媒、触媒担体および酵素担体；繊維の消臭または抗菌剤、ゴム、樹脂の着色助剤、熱伝導性材料の担体、導電性付与材料の担体、アンチブロッキング剤その他の添加剤；ガラスへの添加剤、ガラス廃材再利用のための発泡剤；その他研磨剤、機器校正用標準粒子、紫外線および赤外線吸収剤、消臭および抗菌剤、放射性廃棄物の処理剤、環境汚染物質および揮発性有機物質（VOC）の吸着剤、などの広い分野に有利に使用できる。

【背景技術】

【0002】

アルナイト類化合物の代表物はアルナイト（alunite）である。天然物は、明ばん石として熱鉱床および活火山、温泉によって形成した酸性腐食された地区に存在する。合成アルナイトは、吸着剤、樹脂への添加剤、充填剤、各種担体として工業利用されている。合成法は以下に示すものが知られている。

【0003】

非特許文献1には硫酸アルミニウム $[Al_2(SO_4)_3]$ 、硫酸カリウム (K_2SO_4) 、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を一定比で混合し、大気圧下で2日間（48時間）ホットプレート付マグネチックスターラーで100℃に保って攪拌を続け、明ばん石を合成する方法が記載されている。

【0004】

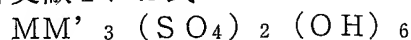
非特許文献2には硫酸アルミニウム $[Al_2(SO_4)_3]$ 水溶液に硫酸カリウム (K_2SO_4) および水酸化カリウム (KOH) を加えて、K/A1比を5、pHを3.7とし、3時間沸騰還流させて、200～240 m^2/g の比表面積を有するアルナイトを生成させる方法が記載されている。この方法で生成したアルナイトは多孔性を持つ薄片状の集合体で、15乃至30程度の幅のスリット状細孔があり、水吸着能がシリカゲルに匹敵し、 SO_2 、NO吸着能が高く、又、酸性染料をもよく吸着することが報告されている。

【0005】

アルナイト類化合物を吸着剤として工業的に利用するために、安価にしかも収率良く製造する方法としては、特許文献1、特許文献2および特許文献3が知られている。

【0006】

特許文献1には式



(Mは1価陽イオンを表わし、M'はAlまたは、AlとFe(III)の組み合わせを表わす)

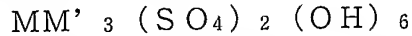
【0007】

で表わされ、280 m^2/g 以上のBET比表面積を有し、細孔径10～300 Åの範囲内における細孔容積が0.05 ml/g 以上であるアルナイト型吸着剤について記載されている。その合成に就いては、硫酸アルミニウムまたは、硫酸アルミニウムと硫酸

第二鉄の組み合わせと硫酸アルカリとを、水酸化アルカリが添加された水性溶媒中で加熱反応させる際、反応開始から反応液のpHを4.0～4.4に維持し、反応過程においても反応液のpHが3.8を下らないように維持して、比表面積の増大したアルナイト型層状化合物を晶出させる方法が記載されている。

【0008】

特許文献2には式



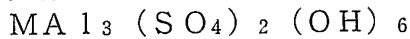
(Mは1価カチオンを表わし、M'はAlまたはFe(III)を表わす)

【0009】

で表わされる化学構造とアルナイト型またはジャロサイト型の結晶構造を有する層状化合物と、層状化合物に対して5～80重量%の非晶質シリカないし非晶質シリカアルミナとの均質組成物からなり、300m²/g以上のBET比表面積と0.1ml/g以上の細孔容積とを有する吸着剤組成物について記載されている。さらに、その製造方法については、出発原料および反応におけるpHの値によってそれぞれアルナイト型およびジャロサイト型の層状化合物を晶出させることができることが記載されている。

【0010】

特許文献3には式



(Mは1価アルカリ金属またはアンモニウム基を表わす)

【0011】

で表わされ、コールター法による体積基準の累積粒度分布曲線の25%値および75%値の粒径をそれぞれD₂₅およびD₇₅として

$$1.2 \leq D_{75}/D_{25} \leq 2$$

【0012】

であるような、化学組成、アルナイトとは異なるX線回折像、5%水性サスペンションのpH、BET比表面積および吸湿量によって特定される、個々の粒子が独立した紡錘状ないし球状のアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物について記載されている。ここでは、さらに粒子の嵩比重、体積規準のメジアン径、粒度分布のシャープ度、アスペクト比、屈折率、磨耗度などのパラメータが樹脂への配合性において最適であるようなアルカリアルミニウム硫酸塩水酸化物が提案されている。製造方法については、硫酸アルミニウム、硫酸アルカリまたは硫酸アンモニウムおよび水酸化アルミニウムを水熱処理することが記載されている。また、粒子形状を球状および紡錘状のどちらかにコントロールする方法についても示唆されている。

【0013】

また、特許文献4には、球状を呈し、平均径が3～30μm、比表面積BET値が150～300m²/gで、嵩密度が0.7～1.1g/mlである、式

**【0014】**

で表される「ジャロサイト粒子(非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末)」の合成方法が開示されている。ここでは、「硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属またはアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液との混合液に酸素含有ガスを通気して45℃を超え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行うことによりジャロサイト粒子を生成させる」という反応母液の繰り返し利用が提案されている。

【非特許文献1】河野等、鉱物学雑誌 第20巻 第1・2号 P13～23 1991年1・4月

【非特許文献2】井上等、日本化学会誌1985(2) P156～162

【特許文献1】特開昭64-11637号公報

【特許文献2】特開昭64-11638号公報

【特許文献3】特開2000-7326号公報

【特許文献4】特開平6-122519号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

合成アルナイト化合物は樹脂、ゴム等への添加剤、充填剤、臭気成分の吸着剤あるいは染料等の担体等として利用しうることが、非特許文献2および特許文献1～4に提案されている。一般に、樹脂、ゴム等への添加剤または充填剤の配合に際しては、吸湿性が小さく、耐酸性があり、添加剤の分散性を良くして、引張り強度など機械的特性の低下を極力抑えるべきであることは勿論、用途によっては透明性（粒径が小さいほど全光線透過率が大きく、H A Z E が小さくなる）や、最密充填のために一定の粒子形状および粒径均一性（粒度分布のシャープさ）を要求されることが少なくない。これらの要求を満たすためには、樹脂への分散性を低下させることなく粒子径を小さくし、なおかつ粒子形状および粒径均一性を確保することが必須である。以上のような要求は相互に矛盾するもので、機械的特性や透明性を向上させる目的で粒子径を小さくすると二次凝集が発生し易いため樹脂、ゴム等への分散性が低下し、かえって機械的特性や透明性がの低下をまねくという問題がある。非特許文献2に記載された組成物は吸湿性が高過ぎるため、樹脂、ゴム等への添加剤としては使用できない。特許文献1、2および4には、粒子形状、粒径均一性およびこれら特性を確保する方法に関して開示されておらず、樹脂への配合性すなわち分散性または引張り強度など機械的特性の維持性については不明である。また、一方、特許文献3においては、反応におけるpHコントロールにより粒子形状を球状および紡錘状のどちらかにコントロールする方法が示唆されているが、この方法は、工業的には未完成である上、反応の際一定時間おきにpHを測定しながらpH調整剤としての水酸化アルカリを添加しなければならないという非実用的かつ非経済的な方法である。さらに、重要なパラメータである粒子径および粒度分布のコントロール方法にまでは言及されていない。同文献に開示された定形粒子においては、粒径の均一性を表わす D_{75}/D_{25} の値が1.2を超えることが示す様に粒径のばらつきが甚大で、前述の樹脂添加剤に対する要求に応えられない。

【0016】

一方、吸着剤、担体として使用するためには、吸水性ができる限り小さくしなければならない。この点において、非特許文献2に記載された組成物は吸湿性が高過ぎるため、相対湿度の高い環境下ではガス吸着能が低下する。また、工業用の吸着剤、担体は強酸環境下で使用されることが多く、耐酸性であることが要求される。従って強酸環境下で吸着・担持に関わる結晶構造変化ができる限り少ないことが必要とされる。しかしながら、耐酸性については特許文献1～4のいずれにも全く記載がない。

【0017】

本発明の第1の目的は、均一な粒子形状および粒子径を有するアルナイト類化合物粒子を提供することにある。本発明の第2の目的は、従来知られていない新規な粒子形状であって、かつ均一な粒子形状を有するアルナイト類化合物粒子を提供することにある。本発明の第3の目的は、アルカリ物質などの吸着性に優れ、強酸環境下においてもその機能を失うことなく、樹脂・ゴム等への分散性が良好であり、高密度で配合しても該樹脂・ゴムなどの物理的特性を低下させることのない種々の優れた特性を有するアルナイト類化合物粒子の提供することにある。本発明のさらに他の目的は、所望する粒子形状を有しかつ均一な粒子径を有するアルナイト類化合物粒子の製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、前記アルナイト類化合物粒子を利用した吸着剤および樹脂組成物を提供することにある。

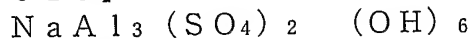
【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者は、硫酸アルミニウム $[Al_2(SO_4)_3]$ と触媒としての硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) の混合溶液に水酸化ナトリウム $(NaOH)$ の水溶液を添加し、加熱反応させる公知のアルナイト類化合物粒子の生成方法において、反応に際して蓚酸 $(H_2C_2O_4)$ を加えることにより、従来にはなかった粒径均一性を示す、下記式で表わされる六

角板状のアルナイト類化合物粒子を合成できるという予想外の結果を得た。

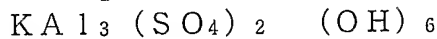
【0019】



【0020】

また、本発明者は前記硫酸ナトリウムを硫酸カリウムに、水酸化ナトリウムを水酸化カリウムに変え、同様に蓚酸を加えることにより、平滑な粒子表面を有し、粒径均一性が極めて優れた下記式で表わされる球状のアルナイト類化合物粒子を合成できることを見出した。

【0021】



【0022】

本発明者は前記知見に基いてさらに研究を発展させたところ、三価金属の硫酸塩と触媒としての一価陽イオンの硫酸塩の混合溶液に、該一価陽イオンを含む水酸化アルカリの水溶液を添加し、加熱反応させるアルナイト類化合物粒子の製造方法において、反応に際し蓚酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 等の有機酸を加えることにより、従来の方法では得られなかった粒径均一性を有するアルナイト類化合物粒子を合成することができることを見出し本発明に到達した。また、本発明者は合成方法の最適化を図る過程において、添加する水酸化アルカリの種類を変えることにより、用途に応じた任意の粒子径および粒子形状を有するアルナイト類化合物粒子が得られること、具体的には、粒子形状が球状のみならず、一対状、直方体状、円盤状或いは六角板状のアルナイト類化合物粒子が得られることを見出し本発明に到達した。本発明者の知る限り、粒子形状が、一対状、直方体状、円盤状或いは六角板状であって、粒子形状が揃ったアルナイト類化合物粒子は新規である。一方、球状の粒子は、前記特許文献3で知られているが、本発明によれば、この粒子に比べて本発明の球状粒子は、表面が平滑であり、粒子径の均一性はより優れている。

【0023】

かくして本発明によれば、下記アルナイト類化合物粒子、その製造方法および利用が提供される。

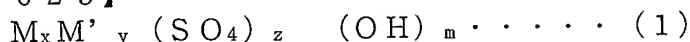
【0024】

(1) レーザー回折法によって測定される累積粒度分布曲線の25%値および75%値の粒径をそれぞれ D_{25} および D_{75} として

$$1 < D_{75}/D_{25} < 1.2$$

であり、かつ粒子形状が球状である下記式(1)で表わされるアルナイト類化合物粒子。

【0025】



【0026】

ただしMは少なくとも1種の一価の陽イオン、M'は少なくとも1種の三価の金属イオンを表わし、式中 $0.9 \leq x \leq 1.2$ 、 $2.7 \leq y \leq 3.3$ 、 $1.7 \leq z \leq 2.4$ 、 $5.7 \leq m \leq 6.6$ とする。

【0027】

(2) レーザー回折法によって測定される累積粒度分布曲線の25%値および75%値の粒径をそれぞれ D_{25} および D_{75} として $1.05 < D_{75}/D_{25} < 1.15$ である、前記

(1) 記載のアルナイト類化合物粒子。

【0028】

(3) レーザー回折法によって測定される累積粒度分布曲線の25%値および75%値の粒径をそれぞれ D_{25} および D_{75} として $1.1 < D_{75}/D_{25} < 1.15$ である、前記

(1) 記載のアルナイト類化合物粒子。

【0029】

(4) 粒子の形状が一対状であることを特徴とするアルナイト類化合物粒子。

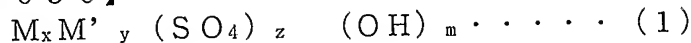
(5) 粒子の形状が直方体状であることを特徴とするアルナイト類化合物粒子。

(6) 粒子の形状が円盤状であることを特徴とするアルナイト類化合物粒子。

(7) 粒子の形状が六角板状であることを特徴とするアルナイト類化合物粒子。

(8) 下記式(1)で表わされる前記(4)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0030】



【0031】

ただしMは少なくとも1種一価の陽イオン、M'は少なくとも1種の三価の金属イオンを表わし、式中 $0.9 \leq x \leq 1.2$ 、 $2.7 \leq y \leq 3.3$ 、 $1.7 \leq z \leq 2.4$ 、 $5.7 \leq m \leq 6.6$ とする。

【0032】

(9) 前記式(1)においてMがナトリウムでありかつM'がアルミニウムである前記(4)記載の粒子の形状が一對状であるアルナイト類化合物粒子。

【0033】

(10) 前記式(1)においてMが水素でありかつM'がアルミニウムである前記(5)記載の粒子の形状が直方体状であるアルナイト類化合物粒子。

【0034】

(11) 前記式(1)においてMがナトリウムでありかつM'がアルミニウムである前記(6)記載の粒子の形状が円盤状であるアルナイト類化合物粒子。

【0035】

(12) 前記式(1)においてMがナトリウムでありかつM'がアルミニウムである前記(7)記載の粒子の形状が六角板状であるアルナイト類化合物粒子。

【0036】

(13) レーザー回折法によって測定される累積粒度分布曲線の25%値および75%値の粒径をそれぞれ D_{25} および D_{75} として $1 < D_{75}/D_{25} < 1.5$ を満足する前記(4)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0037】

(14) レーザー回折法によって測定される累積粒度分布曲線の25%値および75%値の粒径をそれぞれ D_{25} および D_{75} として $1 < D_{75}/D_{25} < 1.4$ を満足する前記(4)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0038】

(15) レーザー回折法による平均粒径に対し、個々の粒子径($W \mu m$)が、下記範囲
(平均粒径 $\times 0.85$) $< W \mu m <$ (平均粒径 $\times 1.15$)
を満足する粒子の割合が40%以上である前記(4)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0039】

(16) レーザー回折法による平均粒径に対し、個々の粒子径($W \mu m$)が、下記範囲
(平均粒径 $\times 0.85$) $< W \mu m <$ (平均粒径 $\times 1.15$)
を満足する粒子の割合が60%以上である前記(4)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0040】

(17) レーザー回折法による平均粒径が $0.1 \sim 20 \mu m$ である前記(1)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

(18) BET法による比表面積が $0.1 \sim 300 m^2/g$ である前記(1)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

(19) 重量比5%の水溶媒懸濁液の25℃におけるpH値が4.0～7.0範囲にある前記(1)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0041】

(20) 前記式(1)においてMが、 Na^+ 、 K^+ 、 H^+ 、 NH_4^+ から選ばれる少なくとも1種の1価の陽イオンである、前記(1)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0042】

(21) 前記式(1)において M' が、 Fe^{3+} および/または Al^{3+} である、前記(1)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0043】

(22) 粒子厚み/粒子径の比が0.05～1.0の範囲にある前記(1)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0044】

(23) 300℃以上1,000℃以下で焼成された前記(1)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0045】

(24) 高級脂肪酸類、アニオン系界面活性剤、リン酸エステル類、カップリング剤および多価アルコールと脂肪酸のエステル類よりなる群から選ばれた少なくとも1種類の表面処理剤により表面処理された前記(1)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0046】

(25) 金属酸化物、複合金属水酸化物、塩基性炭酸塩、ケイ酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種類の表面修飾剤により表面修飾された前記(1)～(7)のいずれかに記載のアルナイト類化合物粒子。

【0047】

(26) 三価金属の硫酸塩、1価の陽イオンの硫酸塩および/または硝酸塩混合溶液に、1価の陽イオンを含む水酸化アルカリ水溶液を添加して加熱反応させることによりアルナイト類化合物粒子を生成させる方法において、該加熱反応を有機酸の存在下において行わせることを特徴とするアルナイト類化合物粒子の製造方法。

【0048】

(27) 三価金属の硫酸塩が硫酸アルミニウムである前記(26)記載のアルナイト類化合物粒子の製造方法。

【0049】

(28) 1価の陽イオンが Na^+ 、 K^+ 、 H^+ 、 NH_4^+ から選ばれる少なくとも1種類以上である前記(26)記載のアルナイト類化合物粒子の製造方法。

【0050】

(29) 有機酸が蔞酸、クエン酸およびリンゴ酸なる群から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする前記(26)記載のアルナイト類化合物粒子の製造方法。

【0051】

(30) 有機酸が蔞酸であることを特徴とする前記(26)記載のアルナイト類化合物粒子の製造方法。

【0052】

(31) 前記(1)～(7)の何れかに記載のアルナイト類化合物粒子を含むことを特徴とする吸着剤組成物。

【0053】

(32) 前記(1)～(7)の何れかに記載のアルナイト類化合物粒子を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【0054】

以下本発明のアルナイト類化合物粒子についてさらに詳細に説明する。

【0055】

アルナイト類化合物粒子の形状に関して、従来特許文献3で記載されているように、紡錘状乃至球状のものが知られていたが、本発明によればこの粒子よりも表面が平滑であり、しかも粒度分布度(D_{75}/D_{25})が一層シャープな球状粒子が提供された。また、本発明によれば、一対状、円盤状、直方体状或いは六角板状である新しい粒形を有するアルナイト類化合物粒子が提供された。本発明のこれら新しい形状の粒子は、形状の均一性および粒径の均一性が良好である点にも特徴を有している。その上本発明の粒子は、形状に関

係なく、粒径が小さいにも拘わらず、凝集性が小さく分散性にも優れている。本発明のアルナイト類化合物粒子の前記した粒形状の特徴は、添付した図 1 ～ 6 から認識することができる。

【0056】

図 1 ～ 6 は本発明の実施例により得られた粒子の SEM 写真である。球形粒子は図 1 および図 4 に示され、一対状粒子は図 3 に示され、円盤状粒子は図 2 に示され、直方体粒子は図 5 に示され、六角板状粒子は、図 6 に示されている。

【0057】

粒子の形状を特定する尺度の一つに、粉体工業分野において従来から用いられてきた W a d e l l の円形度および球形度がある。

【0058】

本発明において粒子の形状が球状であるとは、円形状の形であればよく、条の前記 W a d e l l の球形度 s が $0.95 \leq s \leq 1$ であることが好ましい。

【0059】

本発明において粒子の形状が一対状であるとは、図 3 に示すように半球状の粒子が 2 個重なり合うような形状で対を形成した粒子である。そして、一対状粒子は、2 つの半球状粒子の重なり合う周囲に、隙間空間が存在している。一対状粒子の短径／長径の比率 t が $0.1 < t < 0.5$ であり、該半球の合わせ目の隙間幅／短径の比率 u が、 $0.05 < u < 0.5$ であることが好ましい。

【0060】

本発明において粒子の形状が円盤状であるとは、まるくて平たい形状である。具体的には、粒子の投影像に関して、W a d e l l の円形度 c が、 $0.99 \leq c \leq 1$ であって、厚さ／（投影面の最大直径）の比率 b が $0.05 \leq b \leq 0.5$ であるのが好ましい。

【0061】

本発明において粒子の形状が直方体状であるとは、六面体または正六面体に類似する形状である。前記 W a d e l l の球形度 s が $0.5 \leq s \leq 0.8$ であることが好ましい。ただし、 s は、

$$s = (\text{粒子と等体積の球の表面積}) / (\text{粒子の表面積})$$

で定義され、 s が 1 に近い程真球に近い。

【0062】

本発明において粒子の形状が六角板状であるとは、扁平な六角柱の形状である。上面および下面方向から見た粒子の投影像に関して、W a d e l l の円形度 c が、 $0.95 \leq c < 0.99$ であって、厚さ／（六角形の最長対角線長さ）の比率 a が $0.05 \leq a \leq 0.5$ であるような形状であるのが好ましい。ただし、 c は、

$$c = (\text{粒子の投影面積と等面積円の周長}) / (\text{粒子の投影面の周長})$$

で定義され、 c が 1 に近い程真円に近い。

【0063】

本発明によれば、上記のようにアルナイト類化合物粒子は、用途や目的に応じて球状、一対状、円盤状、直方体状または六角板状などの種々の形状を提供でき、また、粒径をコントロールできる。すなわち、形状に関しては、アンチブロッキング剤として添加する場合には球状、半導体のエポキシ封止剤用充填材としては直方体状、円盤状、球状、または六角板状、吸着剤としては一対状等、最適な形状のアルナイト類化合物粒子を提供することが可能である。又、粒子径に関しては、用途および必要な充填率に応じて最適な粒径のアルナイト類化合物粒子を提供することが可能である。また、最密充填を実現するために、粒径平均値の異なる 2 種類のアルナイト類化合物粒子を混合して用いることも可能である。

【0064】

本発明のアルナイト類化合物粒子は、好適な態様では $0.5 \mu\text{m}$ 前後の微小粒子径であるにもかかわらず、凝集性が小さく、 $5 \mu\text{m}$ 以上である従来公知のアルナイト類化合物粒子に比べて、樹脂に充填したときの分散性に優れる。したがって、粒子径を可視光波長（

0.4~0.7 μm) の1/2の粒子径に形成させ、粒子形状と組成を最適化することにより屈折率を樹脂と同等の値に設定すれば、ヘイズが小さく、透明性が非常に良好な樹脂組成物を提供することができる。

【0065】

本発明によって提供されるアルナイト類化合物粒子は、粒子径が小さいにもかかわらず、二次凝集がなく均一な粒径を保つ。粒径均一性の評価方法としては、横軸に粒径、縦軸に累積度数をとり、全粒子個数に対し、粒径の小さいものから累積度数が25%になる粒径を D_{25} 、75%になる粒径を D_{75} とし、比の値 D_{75}/D_{25} によって粒度分布の広がりを表わす方法が良く用いられる。本発明におけるアルナイト類化合物粒子の、レーザー回折法によって測定される累積粒度分布曲線の25%値および75%値の粒径をそれぞれ D_{25} および D_{75} とすると、球状粒子の場合には D_{75}/D_{25} は $1 < D_{75}/D_{25} < 1.2$ の範囲の値を示し、従来公知の技術にはない粒径均一性を示す。

【0066】

球状粒子の場合、 D_{75}/D_{25} の範囲は、好ましくは $1.05 < D_{75}/D_{25} < 1.15$ 、特に好ましくは $1.1 < D_{75}/D_{25} < 1.15$ である。

【0067】

一方、粒子形状が、一対状、直方体状、円盤状或いは六角板状である場合には、 D_{75}/D_{25} の範囲は、好ましくは $1 < D_{75}/D_{25} < 1.5$ 、より好ましくは、特に好ましくは $1 < D_{75}/D_{25} < 1.4$ であってもよい。一層好ましくは、 $1 < D_{75}/D_{25} < 1.2$ 、特に好ましくは $1.05 < D_{75}/D_{25} < 1.15$ である。

【0068】

粒径均一性の他の評価方法としては、正規分布に近い分布を示す場合については、半値幅すなわち分布のピークにおける度数を1として、その1/2度数を示す2点の粒子径間の幅、 $1/e^2$ 幅すなわち分布のピークにおける度数を1として、その $1/e^2$ 度数を示す2点の粒子径間の幅、またはこれに近い $1/e$ 幅等がある。正規分布でないもっと一般的な分布では粒度分布の標準偏差やこれを平均粒径で割った変動係数等で評価することも可能である。これら評価方法には、互いに相関関係があり、 $D_{75}/D_{25}-1$ 、半値幅、 $1/e^2$ 幅、 $1/e$ 幅および標準偏差のうちどれを評価基準にしても差し支えない。

【0069】

さらに粒径の均一性を、平均粒径またはメジアン粒径を中心とする一定範囲内の粒径を持つ粒子数が全粒子数に対して占める割合で示すことができる。この割合は、粒度分布の形によっては、上記の $D_{75}/D_{25}-1$ 、半値幅、 $1/e^2$ 幅、 $1/e$ 幅および標準偏差等とは別の独立したパラメータとして粒径の均一性を評価する尺度として有用である。平均粒径を中心とするこの尺度を用いると、本発明におけるアルナイト類化合物粒子は、レーザー回折法による平均粒径に対して、その0.85倍の粒径から1.15倍の粒径の範囲に含まれる粒子の個数の割合が全体の40%以上、好ましくは60%以上である。これを式で示すと、

【0070】

$$(\text{平均粒径} \times 0.85) < W \mu\text{m} < (\text{平均粒径} \times 1.15)$$

【0071】

を満足する粒子の割合である。Wが上記範囲である粒子の割合が高い程、粒子の均一性は高くなる。この割合の上限は高い程良いが、通常は95%、好ましくは97%である。

【0072】

本発明のアルナイト類化合物粒子が上記のような良好な粒径均一性を示す原因は定かではないが、反応時における有機酸の存在が粒径均一化の役割を果たしているものと考えられる。このような粒径均一性を持つアルナイト類化合物粒子は粒径の樹脂やゴムへの添加剤としては分散性が良好であり、このため、樹脂またはゴムに従来の添加剤を添加したものと本発明のアルナイト類化合物粒子を添加したものを比較すると、後者の引張試験による伸び率が従来公知の添加剤に対し5~10倍の値を示し、柔軟性を付与することができる。

【0073】

本発明のアルナイト類化合物粒子を練りこんだ樹脂の色は乳白色になり、本発明品の添加による樹脂の黄変、あるいは白化は認められない。

【0074】

本発明のアルナイト類化合物粒子は水に不溶であるうえ、耐酸性に優れており 0.5 モル/L、1.0 モル/L HCl に室温、3 時間で処理しても、殆ど溶出しなかった。1.0 モル/L の沸騰塩酸に 3 時間浸漬した結果、粒子の大きさは変わらず、粒子の厚みは薄くなったが、X 線回折による定性分析図は変化しなかった。これは、本発明のアルナイト類化合物粒子が強酸環境下においても、その基本構造を保っていることを示す。

【0075】

本発明のアルナイト類化合物粒子は、悪臭ガスの吸着剤または、消臭剤等として単体で使用もしくは繊維、樹脂等に配合しても有用である。

【0076】

本発明品のアルナイト類化合物粒子は、良好な染料の吸着特性を示すので、染料担体、着色助剤、電子写真用カラートナーの外添剤として有用である。

【0077】

次に本発明のアルナイト類化合物粒子の製造方法について説明する。

【0078】

本発明のアルナイト類化合物粒子は、三価金属硫酸塩好ましくは硫酸アルミニウム、1 価の陽イオンの硫酸塩および／または硝酸塩の混合溶液に、水酸化アルカリ水溶液を添加して加熱反応させる際、有機酸、好ましくは蓚酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) を添加することによって生成させることができる。必要ならば、生成した該アルナイト類化合物粒子を濾別、洗浄および乾燥することによりアルナイト類化合物粒子の含水粉末が得られる。上記のアルナイト類化合物粒子の生成反応は、M を一価の陽イオンとして、1 価の陽イオンの硫酸塩および水酸化物を使用する場合について説明すると、次の反応式で表わされる。

【0079】

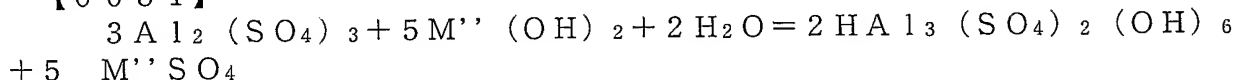


反応において、硫酸塩 M_2SO_4 は触媒として働き、有機酸、特に蓚酸は触媒または緩和剤として働く。反応の結果 1 モルの $\text{MA l}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ の生成に対して、2.5 モルの硫酸塩 M_2SO_4 が生成する。有機酸は触媒として作用する。

【0080】

M が水素であるアルナイト類化合物粒子は M' を二価の陽イオン、硫酸塩 $\text{M}'\text{SO}_4$ および／または硝酸塩 $\text{M}'\text{NO}_3$ を触媒として次の反応式によっても得られる。

【0081】



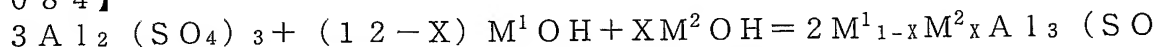
【0082】

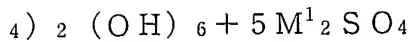
有機酸を添加せずに反応を行うと、生成するアルナイト類化合物粒子の粒径均一性を表わす D_{75}/D_{25} が大きくなり本発明の目的を達成することができない。本発明においては、従来公知の方法のように粒径均一性確保のために反応中常に pH を監視しかつコントロールする必要がない。蓚酸等の有機酸の添加は本発明におけるアルナイト類化合物粒子の粒径均一性確保に大きな寄与をしていることは疑いが無いが、その具体的な作用については現時点で明らかでない。

【0083】

本発明において、硫酸アルミニウムを、互いに異なる 2 種類の一価陽イオンを含む水酸化アルカリ混合液と反応させると、組成の異なるアルナイト類化合物粒子の固溶体を生成させることができる。この際にも、一価陽イオンの硫酸塩または硝酸塩、および有機酸の添加が必要である。反応式は下記の通りである。

【0084】





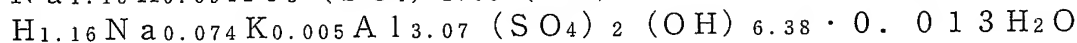
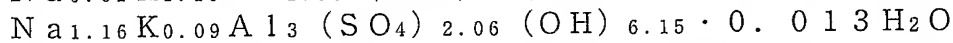
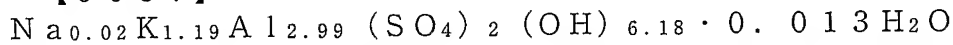
【0085】

ただし、 M^1 および M^2 は一価の陽イオンである。また、 x は $0 < x < 12$ の範囲の数である。

【0086】

固定した反応条件下では、前記一価の陽イオンの組合せ方法から、生成するアルナイト類化合物粒子の粒径、粒子形状および化学的・物理的性質は一義的に決定される。一方、決まった一価の陽イオンの組合せにおいては、反応条件、すなわち三価金属硫酸塩と水酸化アルカリのモル比、加熱反応温度および加熱反応液の pH から、生成するアルナイト類化合物粒子の粒径、粒子形状および化学的・物理的性質は一義的に決定される。すなわち、一価の陽イオンの組合せと加熱反応条件を選択することにより、用途に合った粒径、粒子形状、化学的・物理的性質をもつアルナイト類化合物粒子を生成させることができる。いずれの場合にも、加熱反応に際し有機酸を添加することにより均一な特性が維持される。このような固溶体の具体例としては以下の化合物が挙げられる。

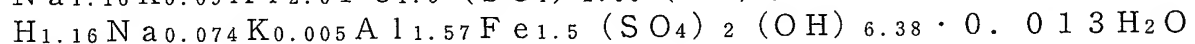
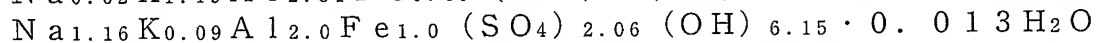
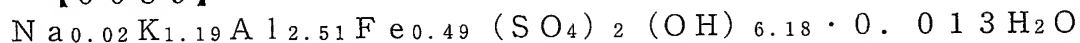
【0087】



【0088】

本発明において、互いに異なる2種類以上の三価金属硫酸塩混合液、例えば硫酸アルミニウムと硫酸第二鉄の混合液を、互いに異なる2種類以上の一価陽イオンを含む水酸化アルカリ混合液と加熱反応させると、上記固溶体とはさらに組成の異なるアルナイト類化合物粒子の固溶体を生成させることができる。この際にも、触媒としての該一価陽イオンの硫酸塩および／または硝酸塩、および粒径、粒子形状、化学的・物理的性質を均一化するための有機酸の添加が必須である。このような固溶体の具体例としては以下の化合物が挙げられる。

【0089】



【0090】

本発明によれば、特許文献1および3に開示された方法と異なり、 $\text{MAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (M は一価の陽イオン) を合成する際、触媒として硫酸塩 M_2SO_4 の代わりに硝酸塩 MNO_3 を使用しても、あるいは両方を用いても同様の $\text{MAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ を合成することができる。

【0091】

本発明のアルナイト類化合物粒子をアンチブロッキング性の要求される用途に用いる場合、BET法による比表面積は、 $0.1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。より好ましい範囲は、 $2 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である。一方、吸着剤や担体などに用いる場合は、BET法による比表面積が $0.5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。より好ましい範囲は、 $2 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0092】

本発明者は、反応において生成した M_2SO_4 を含む反応母液を繰り返し使用しても、生成物であるアルナイト類化合物粒子に対して、全く悪い影響を及ぼさないことを見出した。本発明の方法によれば、反応母液を繰り返し使用できるため、生産コストを抑えることができる点で有利である。

【0093】

本発明のアルナイト類化合物粒子は、様々な用途に応じて必要な形状および粒径の粒子が得られるように反応条件を設定することにより、加熱反応工程終了時点で所望する粒径および粒子形状が得られる。従って、その後に粉碎処理を全く必要とせず工数が少なくて

済み、この点でも生産コストを抑えることができる。

【0094】

本発明における反応温度は沸点を超え、300℃以下である。より好ましくは90℃～180℃で反応させる。反応温度が90℃未満の場合には反応速度が非常に遅くなり、生産効率が悪い。逆に、反応温度が300℃を超える場合には特別の設備を要するため好ましくない。反応はオートクレープ等を使用した密封条件でも、あるいは、開放の条件でも良い。

【0095】

本発明の反応における硫酸アルミニウム濃度は0.01～3.0mol/Lである。より好ましくは0.01～2mol/Lである。硫酸アルミニウム濃度が0.01mol/L未満の場合には、生産性が悪くなり、3mol/Lを超える場合には、粒子間凝集が起こりやすく、粒子の大きさおよび粒子径の均一性を制御しにくくなる。

【0096】

本発明における反応溶液中の有機酸、例えば蓚酸($H_2C_2O_4$)濃度はアルミニウム濃度(モル)の1/2以下である。より好ましくは1/20～1/6である。有機酸濃度が1/2を越えると、反応終了後の溶液のpH値が低くなり、反応槽が損傷することがある。一方有機酸濃度が1/20以下であると、粒子の形状、大きさおよび粒子径が不均一になる。本発明において、蓚酸以外の有機酸を用いても実施例における蓚酸と同等の効果が得られることは言うまでもない。その例としては、クエン酸、リンゴ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蟻酸、乳酸、コハク酸、マロン酸、グリコール酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、アスコルビン酸、フタル酸、アセチルサリチル酸、安息香酸、m-トルイル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸等が挙げられる。

【0097】

本発明の反応における三価金属硫酸塩と水酸化アルカリMOHのモル比は1:3.8～4.7である。モル比1:4における反応式が前記式に示されているが、水酸化アルカリの値が4以下であると反応不十分の場合がある。一方、水酸化アルカリの値が4.4を超えるとペーナイトAlO(OH)を生成する場合がある。これらの点を考慮するとより好ましいモル比は1:4～4.4である。

【0098】

本発明におけるアルナイト類化合物粒子はそのまま使用しても分散性の優れた添加剤であるが、高級脂肪酸類、アニオン系界面活性剤、リン酸エステル類、カップリング剤および多価アルコールと脂肪酸のエステル類よりなる群から選ばれた少なくとも1種の表面処理剤により表面処理することにより樹脂、ゴム等への分散性をさらに向上することができる。表面処理剤として好ましく用いられるものは以下の通りである。ステアリン酸、エルカ酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ベヘン酸等の炭素数10以上の高級脂肪酸類または、前記高級脂肪酸のアルカリ金属塩；ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールの硫酸エステル塩、；ポリエチレングリコールエーテルの硫酸エステル塩、アミド結合硫酸エステル塩、エステル結合硫酸エステル塩、エステル結合スルホネート、アミド結合スルホン酸塩、エーテル結合スルホン酸塩、エーテル結合アルキルアリールスルホン酸塩、エステル結合アルキルアリールスルホン酸塩、アミド結合アルキルアリールスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤類；オルトリン酸とオレイルアルコール、ステアリルアルコール等のモノまたはジエステルまたは両者の混合物であって、それらの酸型またはアルカリ金属塩またはアミン塩等のリン酸エステル類；r-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、r-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-r-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、r-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、r-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、r-クロロプロピルメチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、r-アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)]アンモニウムクロライド、r-

クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロフォスフェート) チタネート、イソプロピルトリ (N-アミノエチル-アミノエチル) チタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、ビス (ジオクチルパイロフォスフェート) オキシセテートチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルフォスファイト) チタネート、テトラ (2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル) ビス- (ジトリデシル) ホスファイトチタネート、ビス (ジオクチルパイロフォスフェート) エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、ジクミルフェニルオキシセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等のチタネート系カップリング剤類；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤類、トリフェニルホスファイト、ジフェニル・トリデシルホスファイト、フェニル・ジトリデシルホスファイト、トリ・ノニルフェニルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェニル) -ジトリデシルホスファイト、トリラウリルチオホスファイト等、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレエート等の多価アルコールと脂肪酸等。

【0099】

前記表面処理剤によるアルナイト類化合物粒子の表面処理は、例えば以下のように行うことができる。

【0100】

三価金属の硫酸塩、1価陽イオン硫酸塩および／または硝酸塩、および有機酸の混合溶液に、水酸化アルカリ水溶液を添加して加熱反応させてアルナイト類化合物粒子を生成させ、生成したアルナイト類化合物粒子を濾別して洗浄、乾燥を行う一連の工程においては、表面処理剤を、加熱反応、濾別、洗浄または乾燥のいずれの工程後に添加してもよい。ゴム、樹脂等に混練するのであれば、その際に表面処理剤を添加してもよい。表面処理方法は、湿式法、乾式法等従来公知の方法で行うことが可能である。

【0101】

表面処理剤の添加量は、アルナイト類化合物粒子100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部である。

【0102】

本発明におけるアルナイト類化合物粒子は、以下の無機酸化物、金属、セラミックス等により表面修飾を施すことにより、流動性、導電性、熱伝導性等を付与することができる。

【0103】

酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイ

ト類、チャルコアルマイト化合物、無機ケイ酸塩、合成ゼオライト、ダイヤモンド、銅、シリコンカーバイド、アルミニウム、窒化アルミニウム、鉄、ベリリウム、窒化チタン、窒化クロム等。これらの材料によって表面修飾されたアルナイト類化合物粒子は、用途に合わせて樹脂に混練したり、または各種合金、セラミックまたはカーボン等、別の基板材料にCVD、プラズマCVD、PVD等の方法で被膜形成して所定の機能を付与することも可能である。

【0104】

前記無機酸化物などによるアルナイト類化合物粒子の表面修飾は、アルナイト類化合物粒子と、例えば酸化チタン粉末の混合物に、多価アルコールを添加しながら研磨、焼成する方法等従来公知の方法を用いて行うことができる。

表面修飾剤の添加量は、アルナイト類化合物粒子100重量部に対して、0.01~100重量部、好ましくは0.05~50重量部である。

【0105】

本発明のアルナイト類化合物粒子は180℃~1,000℃の範囲の用途に応じた温度で2時間焼成して使用することができる。焼成温度は300~950℃の範囲であることが好ましい。1,000℃を越えると、結晶構造が変化する傾向がある。

【0106】

本発明のアルナイト類化合物粒子は以下に説明するような有機高分子化合物に配合することができる。レゾール型およびノボラック型フェノール樹脂、メラミン樹脂、メラミン-ユリア共縮合樹脂、メラミン-ベンゾグアナミン共縮合樹脂、メラミン-フェノール樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジレステル型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ユリア樹脂、ユリア-ホルムアルデヒド-フルフリルアルコール系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン、塩化ビニル、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン共重合体、ポリエチレン、ポリエチレンイミン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(エチレン-クロロトリフルオロエチレン)、アクリル樹脂、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリミクロイキシレンジメチレンテレフタレート、脂肪族ポリケトン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリプロピレン、ポリアミド6、ポリアミド6-6、ポリアミド6T、ポリアミドMXD6、ポリアセタール、ポリエステル、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンネーテル、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルホン、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、液晶性ポリエステル等の樹脂およびこれらから選ばれた複数種類の樹脂のアロイ等；クロロプレングム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、ニトリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ポリイソプレングム、ブタジエンゴム等の合成ゴム；ナイロン、ビニロン、アクリル繊維、レーヨン等の合成繊維；セルロース、アルギン酸、でんぷん、たんぱく質、コラーゲン、天然樹脂（シェラック、ダンマル、コハク、コーパル、ロジン等）等の天然有機高分子；セルロース系樹脂（セルロースアセテート、セルロースニトレート、セルロースアセテートブチレート等）、カゼインプラスチック、大豆たんぱくプラスチックを含む半合成高分子。合成高分子類に対しては、アルナイト類化合物粒子を高密度で添加できる上に、その結果得られる組成物は添加前の合成高分子本来の機械的、光学的その他特性をそのまま維持しているという点から、特に好適な組み合わせと言える。

【0107】

本発明のアルナイト類化合物粒子を前記有機高分子化合物へ添加する量は、添加剤としては、有機高分子化合物100重量部に対し、0.5~90重量部であることが好ましい。0.5重量部より少ないと添加剤としての効果が不十分で90重量部を越えて配合しても効果は向上しないので、より好ましくは、1~80重量部である。一方、充填剤としては、0.5~100重量部であることが好ましい。0.5重量部より少ないと充填剤とし

ての効果が不十分で95重量部を越えて配合しても効果は向上しないので、1~95重量部であることがより好ましい。

【0108】

本発明のアルナイト類化合物粒子は下記無機化合物へ添加することができる。ソーダガラス、鉛クリсталガラス、硼珪酸ガラス、ガラスセラミック、アルミノ珪酸塩ガラス、カリガラス、石英、各種酸化物・非酸化物セラミック等。

【0109】

本発明のアルナイト類化合物粒子を前記無機化合物へ添加は、それ自体公知の方法、例えば、前記無機化合物とアルナイト類化合物粒子の混合物を焼成することによって可能である。

【発明の効果】

【0110】

本発明の第一の効果は、用途に最適な形状および粒径のアルナイト類化合物粒子を安価で再現性良く、高収率で製造する方法を提供できることである。

次に第二の効果は、小径でかつ粒子形状および粒径が均一で、高分散性、低吸湿性で、耐酸性をもつアルナイト類化合物粒子を提供できることである。

さらに第三の効果は、樹脂、ゴム等へ添加しても、分散性が良好で、透明性、引張り強度等など物理的特性の低下させずアンチブロッキング性、耐酸性その他の特性を付与できる樹脂、ゴム等への添加剤、充填剤を提供できることである。

最後に第四の効果は、相対湿度の高い環境下や強酸環境下でも吸着・担持能力が低下しない吸着剤、担体等を提供できることである。

【実施例】

【0111】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、以下用いた全ての薬品は、染料等特に記すもの以外和光純薬製の一級試薬である。

【0112】

実施例1； $\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ の合成：

0.2molの硫酸アルミニウム、0.2molの硫酸アンモニウムを600mlの純水に溶解させ、0.025molの蓚酸を入れた。攪拌しながら、混合液に25%の水酸化アンモニウム水溶液88.87mlを添加し、100℃ 1時間の加熱処理を行った。冷却した液を濾過水洗し、95℃で15時間乾燥処理した結果、SEM写真 図1に示す球状を呈するアルナイト類化合物粒子を得た。得られたアルナイト類化合物粒子の平均粒径とBET比表面積を表1に、粒度分布を図7に示す。

【0113】

実施例2； $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ の合成：

0.2molの硫酸アルミニウム、0.2molの硝酸ナトリウムを600mlの純水に溶解させ、0.025molの蓚酸を入れた。攪拌しながら、混合液に0.8molの水酸化ナトリウムを添加し、170℃ 8時間の水熱処理を行った。冷却した液を濾過水洗し、95℃で15時間乾燥処理した結果、SEM写真 図2に示す円盤状を呈するアルナイト類化合物粒子を得た。得られたアルナイト類化合物粒子の平均粒径とBET比表面積を表1に示す。また、この粒子の粒度分布を図8に示す。

【0114】

実施例3； $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ の合成：

1.03mol/Lの硫酸アルミニウム水溶液194.2mlと、0.5mol/Lの硫酸ナトリウム水溶液400mlの混合液に、0.025molの蓚酸を添加し、攪拌しながら、さらに3.37NのNaOH水溶液240.4mlを添加し、180℃ 15時間の水熱処理を行った。他の処理条件は実施例1と同じであった。得られたアルナイト類化合物粒子の平均粒径とBET比表面積を表1に示す。この粒子の粒度分布を図9に示す。また、このときの粒子形状はSEM写真 図3に示す一対状であった。

【0115】

実施例 4 ; $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ の合成 :

1 mol の硫酸アルミニウム水溶液を 500 ml の水に溶かし、0.1 mol の硝酸カリウムおよび 0.0125 mol の萆酸を添加し、室温で 30 分攪拌したのち、さらに 2 mol/L の KOH 水溶液 200 ml を添加した。そして、170℃ 10 時間の水熱処理を行った。他の処理条件は実施例 1 と同じであった。得られたアルナイト類化合物粒子の平均粒径と BET 比表面積を表 1 に示す。また、この粒子の粒度分布を図 10 に示す。このときの粒子形状は SEM 写真 図 4 に示す球状であった。

【0116】

実施例 5 ; $\text{HAL}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ の合成 :

0.1 mol の硫酸アルミニウムを 500 ml の水に溶解させ、この溶液と、0.6 mol/L の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の水溶液 208.3 ml を混合し、0.05 mol の萆酸を加えた。十分攪拌した上で、170℃ 5 時間の水熱処理を行った。他の処理条件は実施例 1 と同じであった。得られたアルナイト類化合物粒子の平均粒径と BET 比表面積を表 1 に示す。このときの粒子形状は SEM 写真 図 5 に示す直方体状であった。

【0117】

実施例 6 ; $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ の合成 :

0.2 mol の硫酸アルミニウム、0.2 mol 硫酸ナトリウムを 600 ml の純水に溶解させ、0.025 mol の萆酸を入れた。攪拌しながら、前記混合液に 5 mol/L の NaOH 水溶液 180 ml を添加し、室温で 30 分攪拌したのち、180℃ 20 時間の水熱処理を行った。冷却した液を濾過水洗し、95℃ で 15 時間乾燥処理した。得られたアルナイト類化合物粒子の平均粒径と BET 比表面積を表 1 に示す。このときの粒子形状は SEM 写真 図 6 に示す六角板状であった。

【0118】

【表 1】

MAI ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ 合成反応実施例																			
実施例	Al ₂ (SO ₄) ₃		アルカリ		MOH		M ₂ SO ₄ (MNO ₃)		H ₂ C ₂ O ₄		反応		粉末		回収量 g	SEM図	粒度分布		
	濃度 mol/L	使用量 mol	濃度 mol/L	使用量 mol	Al ₂ (SO ₄) ₃ モル比	対	使用量 mol	種類	Al ₂ (SO ₄) ₃ モル比	対	モル数 mol	Al ₂ (SO ₄) ₃ モル比	温度 ℃	時間 h	平均 粒径 μm	BET m ² /g			
実施例1	粉末	0.2	0.8 NH ₄ -OH 溶液	0.8	4:1		0.2	(NH ₄) ₂ SO ₄ 粉末	1:1		0.025	1:8	100	1	0.55	10.5	50.65	図1	図7
実施例2	粉末	0.2	Na-OH 塊	0.8	4:1		0.2	Na ₂ SO ₄ 粉末	1:1		0.025	1:8	170	7	0.40	163.8	50.65	図2	図8
実施例3	1.03M 溶液	0.2	3.37 Na-OH 溶液	0.81	4.05:1		0.2	Na ₂ SO ₄ 粉末	1:1		0.025	1:8	180	15	1.36	2.9	45.5	図3	図9
実施例4	粉末	0.1	K-OH 塊	0.4	4:1		0.1	K-NO ₃ 粉末	1:1		0.0125	1:8	170	5	0.63	12	27.0	図4	図10
実施例5	粉末	0.1	0.6 Al(OH) ₃ 塊	0.125	1.125:1		—	—	—		0.05	1:4	170	10	2.44	4.1	36.44	図5	—
実施例6	粉末	0.2	Na-OH 塊	0.9	4.5:1		0.2	Na ₂ SO ₄ 粉末	1:1		0.025	1:8	180	20	0.61	10.5	50.65	図6	—

【0119】

実施例7；粒子径分布幅の測定

前記実施例1～4において得られた4種類のアルナイト類化合物粒子の、レーザー回折法によって測定された粒度分布をもとに、累積粒度分布曲線の25%値および75%値の粒径をそれぞれ D_{25} および D_{75} とするとそれらの比の値 D_{75}/D_{25} は $1 < D_{75}/D_{25} < 1.15$ の範囲の値を示した。さらに、平均粒径を $A \mu\text{m}$ として粒径 $W \mu\text{m}$ が $0.85A < W < 1.15A$ である粒子数の割合を個々の粒度分布から読み取った。表2にそれらの結果および、図7～図10に4種類の粒子の粒度分布を示す。

【0120】

【表2】

粒子の製造実施例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
粒度分布図番号	図7	図8	図9	図10
粒子形状	球状	円盤状	一対状	球状
$A = \text{平均粒径 } \mu\text{m}$	0.545	0.400	1.358	0.629
$D_{25} \mu\text{m}$	0.580	0.394	1.275	0.604
$D_{75} \mu\text{m}$	0.512	0.428	1.443	0.650
D_{75}/D_{25}	1.133	1.086	1.132	1.076
粒径 $W \mu\text{m}$ が $0.85A < W < 1.15A$ である粒子比率	87<	81.6<	63.6<	92<

【0121】

実施例8；耐酸性試験

【0122】

実施例8-A

(i) サンプルの調製

0.4mol/Lの $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液500mlと、150ml純水に NaNO_3 17.0gを溶解させた溶液を混合し、攪拌しながら蓚酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)を添加した。さらに、4.0mol/Lの水酸化ナトリウム溶液200mlを混合溶液に注入した。100℃、2時間加熱後、オートクレーブ処理を行なった。オートクレーブ処理は180℃で20時間行なった。加熱処理した溶液を濾過、水洗して、95℃ 15時間の乾燥処理した。

(ii) 試験方法

2種類の濃度の HCl 溶液に1.0gのサンプルを入れ、攪拌後、室温で3時間放置して、原子吸光法によって、溶液中のアルミニウム濃度を分析した。

(iii) 結果

表3に示すように、塩酸の濃度を高めると、サンプルの溶解度も増大したが、溶出量は微量であり、粒子形状は変化していなかった。

【0123】

実施例8-B

(i) サンプルの調製

500ml純水に0.1molの $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 61.2gを溶解させた溶液と、50ml純水に10.2gの KNO_3 を溶解させた溶液を混合して、攪拌しな

がら、3.15 g の蔞酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) を直接添加した。そして、2.36 mol/L の水酸化カリウム (KOH) 水溶液 200 ml を添加し、攪拌しながら、合成反応を行った。加熱処理した溶液を濾過、水洗して、95℃ 20 時間の乾燥処理した。

(ii) 試験方法

実施例 8-A と同様に行った。

(iii) 結果

表 3 に示すように、塩酸の濃度を高めると、サンプルの溶解度も増大したが、溶出量は微量であり、粒子形状は変化していなかった。

【0124】

実施例 8-C

(i) サンプルの調製

0.2 mol/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 500 ml に、3.15 g の蔞酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) を添加して、さらに攪拌しながら、200 ml 純水に 11.7 g の水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ を溶解させた水溶液を添加した。100℃ 2 時間以上加熱後、170℃ 10 時間のオートクレーブ処理を行なった。加熱処理した溶液を濾過、水洗して、95℃ 15 時間の乾燥処理した。

(ii) 試験方法

実施例 8-A と同様に行った。

(iii) 結果

表 3 に示すように、塩酸の濃度を高めると、サンプルの溶解度も増大したが、溶出量は微量であり、粒子形状は変化していなかった。

【0125】

以上実施例 8-A ~ 実施例 8-C のテスト結果は本発明のアルナイト類化合物粒子が良好な耐酸性を有することを示している。

【0126】

【表 3】

サンプル 塩酸液中 Al 濃度(ppm)	実施例 8-A $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	実施例 8-B $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	実施例 8-C $\text{HAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
0.5mol/L HCl	2.0	1.6	29.7
1.0mol/L HCl	3.2	2.1	65.7

【0127】

実施例 9 ; 悪臭ガスの吸着テスト

(i) サンプルの調製

下記方法にてアルナイト類化合物粒子 (9-A および 9-B) を調製した。また、比較例 1 として、活性炭 (和光純薬製) を使用した。

【0128】

実施例 9-A

0.4 mol/L 硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液 500 ml に、1 mol/L の硫酸ナトリウム Na_2SO_4 溶液 200 ml を添加し、さらに 6.3 g の蔞酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) を直接添加した。更に攪拌しながら 93% NaOH 溶液 200 ml を注入した。この溶液を 100℃ で 10 時間以上加熱後、170℃ で 10 時間オートクレーブ処理を行なった。加熱処理した溶液を濾過、水洗して、95℃ で 15 時間の乾燥処理を行った。

【0129】

実施例 9-B

オートクレーブ処理をせずに濾過、水洗および乾燥処理を行う以外は実施例 8-A と同

様にサンプル調製した。

(ii) 試験方法

後述した方法により行った。

(iii) 結果

3種類のサンプルについて悪臭ガスの吸着テストを行い、得られた悪臭ガス吸着率を表4に示す。オートクレーブ処理なしの実施例9-B (BET 97) は、オートクレーブ処理品の実施例9-A (BET 40) よりBET値が高いため、吸着率が高い。アンモニアについては、両者共に活性炭より吸着率が高い。この結果は、本発明のアルナイト類化合物粒子はアルカリ性物質を吸着し易いことを示している。

【0130】

【表4】

サンプル 悪臭ガス吸着率	実施例 9-A $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ BET 40	実施例 9-B $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ BET 97	比較例 1 活性炭(和光純薬製)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCOOH}$ iso-吉草酸	19	50	93
NH_3 (アンモニアガス)	82	91	32
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ トリメチルアミン	19	33	83

【0131】

実施例 10 ; 染料の吸着テスト

(i) サンプルの調製

【0132】

実施例 10-A

原料の構成は実施例 8-A のサンプルと同じである。しかし、加熱処理の条件は以下のように異なる。オートクレーブ処理の温度は 180℃、20 時間であり、また、オートクレーブ処理する前に、100℃で 20 時間、開放条件下で加熱処理を行なった。

【0133】

実施例 10-B

実施例 8-B で調製したサンプルを用いた。

【0134】

実施例 10-C

実施例 8-C で調製したサンプルを用いた。

【0135】

比較例 2

吸着剤として通常用いられる活性炭を使用した。

(ii) 試験方法

100ml の純水中に、染料 10mg を入れて十分攪拌し、サンプル 2g を入れる。15 時間攪拌を続けた後、分光光度法によって、染料濃度の分析を行なった。

(iii) 結果

表 5 に染料吸着率を示す。

【0136】

以上実施例 10-A ~ 実施例 10-C の結果は、本発明のアルナイト類化合物粒子が酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応染料等を良く吸着することを示している。従って、本発明のアルナイト類化合物粒子は樹脂等有機高分子物用の着色助剤、顔料、担体として

有用である。

【0137】

【表5】

サンプル 吸着率% 染料	実施例 10-A $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 平均粒子径:0.62 BET:11.0	実施例 10-B $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 平均粒子径:0.70 BET:12.0	実施例 10-C $\text{HAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 平均粒子径:2.44 BET:4.1	比較例 2 活性炭 (和光純薬製)
Congo Red ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$) 和光純薬工業(株)	64.41	99.73	99.92	2.42
Sudan BlackB (Sudanschwarz B) 和光純薬工業(株)	98.66	97.65	92.83	8.64
Titan Yellow ($\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_4\text{Na}_2$) 和光純薬工業(株)	82.64	99.68	99.74	5.74
C.I.Direct Black 51 ($\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_8\text{Na}_2$) 保土谷	94.27	100	100	5.00
Green FLB 大日精化工業(株)	99.90	100	100	4.85

【0138】

実施例 11；樹脂組成物の伸び率テスト

(i) サンプルの調製

0.25モル/Lの硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 9.76L (10モル) に Na_2SO_4 1,435g を溶解させ、315g の蓚酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) を直接添加する。攪拌しながら、26Lの純水を添加し、 Na_2SO_4 および蓚酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) が完全に溶けるまで攪拌する。さらに3.37Nの水酸化ナトリウム溶液 12.02L を添加して室温で1時間攪拌後、50Lのオートクレーブで水熱処理を行なった。水熱処理の温度は170℃であり、処理時間は8時間であった。加熱処理した溶液を濾過、水洗して、95℃で25時間の乾燥処理を行った。

【0139】

比較例 3

一般に添加剤として広く使用される水酸化マグネシウムをサンプルとして使用した。

(ii) 試験方法

サンプルを60重量%、対衝撃グレードポリプロピレン樹脂を39.8重量%、酸化防止剤DLTPを0.1重量% (DLTP: 吉富製薬社のDilauryl Thiodipropionate)、酸化防止剤IR1010を0.1重量% (IR1010: Irganox chiba special chemical 社品) の割合で混合し、得られた樹脂組成物から、NISSEI PIASTLC INDUSTRIAL CO., LTD 社のFS120S18ASE型のINJECTION MOLDING MACHINE 成形機によって引っ張りテストのサンプルピースを作成し、伸び率を測定した。測定結果を表6に示す。

(iii) 結果

下記表6から本発明のアルナイト類化合物粒子を練り込んだ樹脂の伸び率は従来公知の添加剤に比較して10倍以上に高くなることがわかる。

【0140】

【表 6】

項目 結果	組成	降伏点 引張強度 (kgf/mm ²)	伸び率
実施例 11	1, 対衝撃グーレード ポリプロピレン :39.8% 2, 新規微粒子 :60% 3, DLTP :0.1% 4, IR1010 :0.1%	1.52	380%
比較例 3	1, 対衝撃グーレード ポリプロピレン :39.8% 2, 水酸化マグネシウム :60% 3, DLTP :0.1% 4, IR1010 :0.1%	190	30%
注:	DLTP: 吉富製薬社品 Dilauryl Thiodipropionate IR1010: Irganox chiba special chemical 社品		

【0141】

実施例 12 ; 樹脂組成物の白化テスト

(i) サンプルの調製

白化テストには、実施例 11 で調製した、アルナイト類化合物粒子含有ポリプロピレン片を用いた。又、比較例 4 としては、一般に添加剤として使用される水酸化マグネシウムを添加した比較例 3 と同じポリプロピレン片を用いた。

(ii) 試験方法

24℃の恒温純水槽に試験片を入れ、炭酸ガスボンベから、1.0L/分の速度で、48時間炭酸ガスを流し、目視による樹脂表面の白化を確認すると共に、溶液中の金属イオンの濃度を分析する方法で行った。

(iii) 結果

得られた結果を下記表 7 に示す。水酸化マグネシウム含有ポリプロピレン片 (比較例 4) には明らかな表面白化が見られたが、アルナイト類化合物粒子含有ポリプロピレン片 (実施例 12) には白化が認められなかった。また、前者では溶液中への金属溶出が見られたが、後者においては確認できなかった。

【0142】

この結果は、本発明のアルナイト類化合物粒子は樹脂に添加しても安定しており、白化等の現象を誘引しないことを示すものである。

【0143】

【表 7】

項目 条件	溶媒	測定温度 (℃)	テスト時間 (H)	CO ₂ 流量	溶液 pH (室温)	金属の 溶出量 (ppm)
実施例 12	純水	24	48	1.0L/分	4.0	0.05>
比較例 4	純水	24	48	1.0L/分	4.51	13.6

【0144】

実施例 13 ; 赤外線吸収能テスト

実施例 2 および実施例 3 で調製した $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ についてそれぞれ K

Br 錠剤法で IR の分析を行なった結果、図 1 1 および図 1 2 の結果を得た。これによると、 $1,000 \sim 1,400 \text{ cm}^{-1}$ (波長 $10 \sim 14 \mu\text{m}$) 付近に IR の吸収帯が存在し、赤外線吸収剤として有用であることが明らかである。

【0145】

実施例 1 4 ; 示差熱分析テスト

実施例 2 および実施例 3 で調製した $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ について示差熱分析を行なった結果、図 1 3 および図 1 4 の結果を得た。両サンプル共 400°C 以上まで熱的に安定である。

【0146】

実施例 1 5 ; 反応条件と粒径との関係

本発明のアルナイト類化合物粒子の製造において、添加する水酸化アルカリの添加速度と硫酸塩の濃度比を変化させたときに、生成するアルナイト類化合物粒子の粒径をレーザー一回折法により測定した結果を表 8 に示す。表 8 は、アルナイト類化合物粒子の粒径は、生成反応時の水酸化アルカリと硫酸塩の濃度比に依存することを示す。

【0147】

【表 8】

処理条件 粒子径	MOH 溶液の注添速度 (モル/分) 対 初始 $\text{M}'_2(\text{SO}_4)_3$ の濃度比	$\text{M}'_2(\text{SO}_4)_3/\text{MOH}$ の モル比	オートクレーブ処理 の温度と時間
$0.5 \mu\text{m}$ 以下	1モル:7.25モル以上、 即ち0.138以上	1:3.9~4.4	$95 \sim 250^\circ\text{C}$ 2.0~20.0H
$0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$	1モル:7.25モル以下、 即ち0.138以下	1:3.9~4.4	$95 \sim 250^\circ\text{C}$ 2.0~20.0H
$1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$	1モル:8モル以下、 即ち0.125以下	1:3.9~4.4	$95 \sim 250^\circ\text{C}$ 2.0~20.0H
$2.0 \mu\text{m}$ 以上	1モル:14モル以下、 即ち0.072以下	1:3.9~4.4	$95 \sim 250^\circ\text{C}$ 2.0~20.0H

【0148】

実施例 1 6 ; 成分分析テスト

原子吸光分光光度計を用いて、本発明のアルナイト類化合物粒子の成分を分析した結果を表 9 に示す。実施例 1 6 - A は実施例 1 の反応による生成サンプルである。同様に実施例 1 6 - B は実施例 2 に、実施例 1 6 - C は実施例 6 に、実施例 1 6 - D は実施例 4 に、実施例 1 6 - E は実施例 5 に、各々対応する。

【0149】

【表 9】

番号 含量	実施例 16-A	実施例 16-B	実施例 16-C	実施例 16-D	実施例 16-E
Al%	18.99	16.66	18.11	18.88	20.79
SO ₄ ⁻² %	46.81	44.03	46.35	44.96	48.37
Na ⁺¹ %	6.32	6.18	6.16	0.01	0.14
K ⁺¹ %	0.02	0.03	0.02	10.95	0.01
NH ₄ ⁺ %	4.10	—	—	—	—
OH ⁻¹ %	27.59	30.41	28.12	23.63	—
H ₂ O%	0.24	2.69	1.20	1.52	0.24
使用した試料	実施例 1	実施例 2	実施例 6	実施例 4	実施例 5

【0150】

実施例 17 ; X線回折

本発明のアルナイト類化合物粒子 NaAl₃(SO₄)₂(OH)₆ (実施例 6 のサンプル)、NH₄Al₃(SO₄)₂(OH)₆ (実施例 1 のサンプル)、KAl₃(SO₄)₂(OH)₆ (実施例 4 のサンプル) および HAl₃(SO₄)₂(OH)₆ (実施例 5 のサンプル) について X 線回折分析を行った結果、それぞれ図 18、図 15、図 16 および図 17 の X 線回折図を得た。これらは、本発明のアルナイト類化合物の X 線回折図は従来公知の合成アルナイト類化合物粒子とはパターンは同じであるが異なる強度比を持つ、すなわち組成比が異なることを示している。

【0151】

分析、テストの方法および装置の説明

分析、テストの方法および装置を以下に説明する。

【0152】

(1) 屈折率

方法：クロロホルム 5 ml に試料粉末 5 mg を添加して、超音波で 10 分間に分散させ、主プリズム面に薄膜状に広げて、屈折率を求めた。

装置：アッペ屈折計 1 T (ATAGO)

【0153】

(2) SEM

方法：加速電圧 15 KV、作動距離 10 mm、倍率 2 千倍、1 万倍、2 万倍

装置：S-3000N (日立)

【0154】

(3) 示差熱分析

方法：空気雰囲気 100 ml/min ; 参照試料 α-アルミナ ; 昇温速度 10 °C/分

装置：Thermal Analysis Station TAS 100 ; TG8110 (理学)

【0155】

(4) IR の分析

方法：KBr 錠剤法

装置：フーリエ変換赤外分光光度計 FT-710 (HORIBA)

【0156】

(5) 粒度分布の分析

方法：0.2% のヘキサメタリン酸ナトリウムに試料粉末を添加し (濃度 : Wt 1%)、超音波で 3 分間分散させ、粒子径を測定した。

装置: LA-910 (HORIBA)

【0157】

(6) 比表面積 BET の分析

方法: 3点法による

装置: NOVA 2000 高速比表面積/細孔分布測定装置 (ユアサ アイオニクス)

【0158】

(7) X線回折の分析

方法: Cu-K α 、角度 (θ): 5~65、ステップ: 0.02、スキャンスピード: 4、管電圧: 40 kV、管電流: 20 mA。

装置: RINT 2200 V X線回折システム (理学電機 (株) 社製)

【0159】

(8) 耐酸性テスト

方法: 0.5 mol および 1.0 mol HCl 溶液 100 ml にサンプル 1.0 g を添加して、室温で 3 時間放置した。また、1.0 mol HCl 溶液 100 ml にサンプル 1.0 g を添加して沸騰させし、3 時間の溶解テストを行なった。

【0160】

(9) 染料吸着テスト

方法: 150 ml の純水にサンプル 2 g と染料 10 mg 入れ、十分に攪拌した上で、初期と 15 h 後の染料濃度分析を行なう。

【0161】

$$\text{吸着率} = (a - b) / a * 100\%$$

a: 溶液の初期染料濃度

b: 15 h 吸着後の染料濃度

【0162】

装置: HITACHI 150-20 Spectrophotometer および Data processor

【0163】

(10) 酸素含量の分析

装置: JSM 6300 SCANNING MICROSCOPE

【0164】

(11) 悪臭ガス吸着テスト

アンモニア NH₃

標準ガス濃度 197 ppm

1 L を 50 ml 純水に導入し、pH の検量線により、残存ガスを測定する。

トリメチルアミン (CH₃)₃N

標準ガス濃度 198 ppm

導入量 1.0 ml 試料気化室温度 130℃

カラム Diglycero l + TEP + KOH 15 + 15 + 2% Chromosorb

b W 80/100 AW-DMCS 3.1 m \times 3.2 mm カラム温度 60℃

(一定)

キャリアガス N₂ 流量 50 ml/min

圧力 130 kPa

検出器 FID

水素ガス圧 50 kPa

空気圧 50 kPa

検出器温度 130℃

iso-吉草酸 (CH₃)₂CHCOOH

標準ガス濃度 20.0 ppm 導入量 1.0 ml

試料気化室温度 250℃

カラム DB-WAX 30 m \times 0.32 mm

カラム温度 2 2 0 °C (一定)
キャリアガス He 流量 2 . 3 ミリリットル / m i n
圧力 5 0 k p a
検出器 F I D
水素ガス圧 5 0 k p a
空気圧 5 0 k p a
検出器温度 2 5 0 °C

【0 1 6 5】

(1 2) 樹脂伸び率の測定方法

方法：プラスチックの引張試験方法 (J I S - K 7 1 1 3) に準拠

装置：T E N S I L O N / U T M - 1 - 2 5 0 0 および S S - 2 0 7 D - U A (T O Y O
B A L D W I N C O . , L T D)

【図面の簡単な説明】

【0 1 6 6】

【図 1】図 1 は実施例 1 にかかる球状粒子の S E M 写真である。

【図 2】図 2 は実施例 2 にかかる円盤状粒子の S E M 写真である。

【図 3】図 3 は実施例 3 にかかる一対状粒子の S E M 写真である。

【図 4】図 4 は実施例 4 にかかる球状粒子の S E M 写真である。

【図 5】図 5 は実施例 5 にかかる直方体状粒子の S E M 写真である。

【図 6】図 6 は実施例 6 にかかる六角板状粒子の S E M 写真である。

【図 7】図 7 は実施例 1 にかかるアルナイト類化合物粒子の粒度分布図である。横軸が粒子径、左側縦軸が度数 (% : トータル数に対する比率で、棒で表記) であり、右側縦軸が累積度数 (% : トータル数に対する比率で折れ線表記) である。

【図 8】図 8 は実施例 2 にかかるアルナイト類化合物粒子の粒度分布図である。

【図 9】図 9 は実施例 3 にかかるアルナイト類化合物粒子の粒度分布図である。

【図 1 0】図 1 0 は実施例 4 にかかるアルナイト類化合物粒子の粒度分布図である。

【図 1 1】図 1 1 は実施例 2 にかかるアルナイト類化合物粒子の I R スペクトルである。横軸が波数 (cm^{-1})、縦軸が透過率 (%) である。

【図 1 2】図 1 2 は実施例 3 にかかるアルナイト類化合物粒子の I R スペクトルである。

【図 1 3】図 1 3 は実施例 2 にかかるアルナイト類化合物粒子の示差熱分析図である。横軸が波数 (cm^{-1})、縦軸が重量 (%) である。

【図 1 4】図 1 4 は実施例 3 にかかるアルナイト類化合物粒子の示差熱分析図である。

【図 1 5】図 1 5 は実施例 1 にかかるアルナイト類化合物粒子の X 線回折図である。

【図 1 6】図 1 6 は実施例 4 にかかるアルナイト類化合物粒子の X 線回折図である。

【図 1 7】図 1 7 は実施例 5 にかかるアルナイト類化合物粒子の X 線回折図である。

【図 1 8】図 1 8 は実施例 6 にかかるアルナイト類化合物粒子の X 線回折図である。

【書類名】図面
【図1】

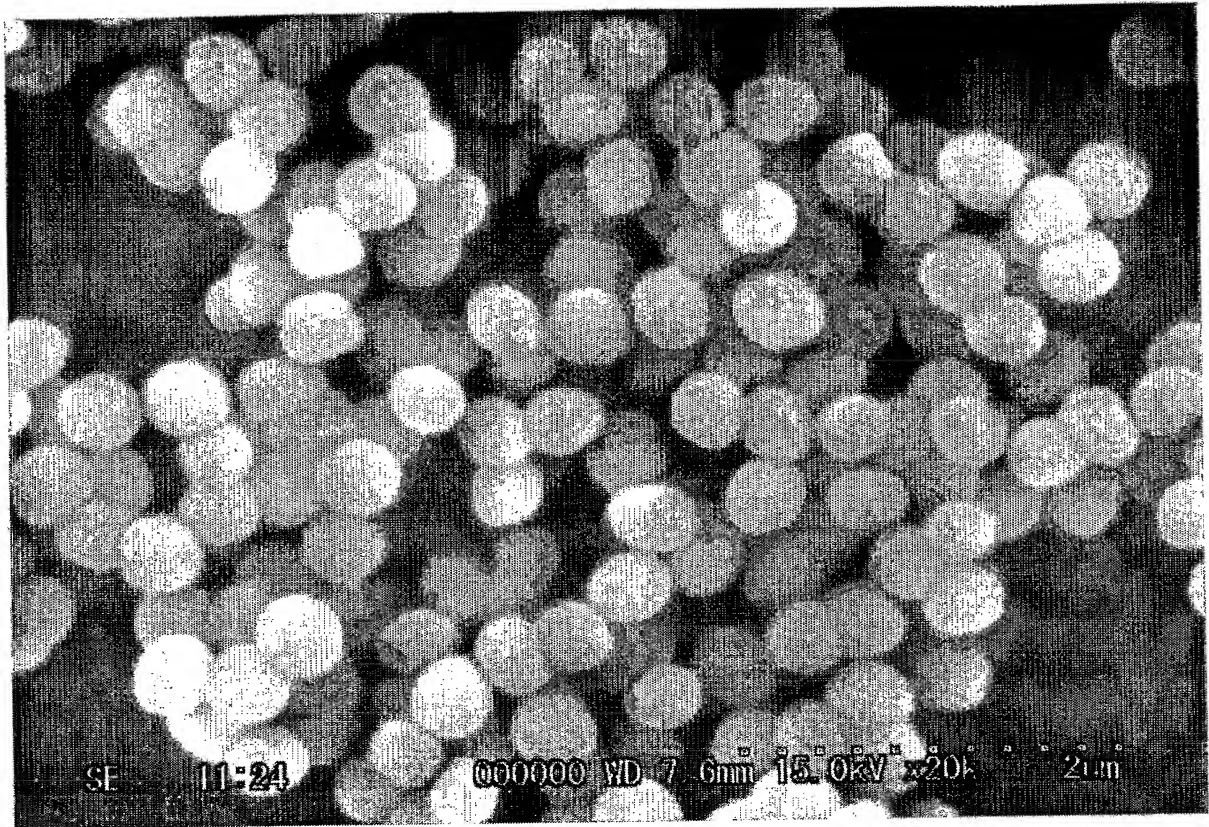


図1

2um

【図 2】

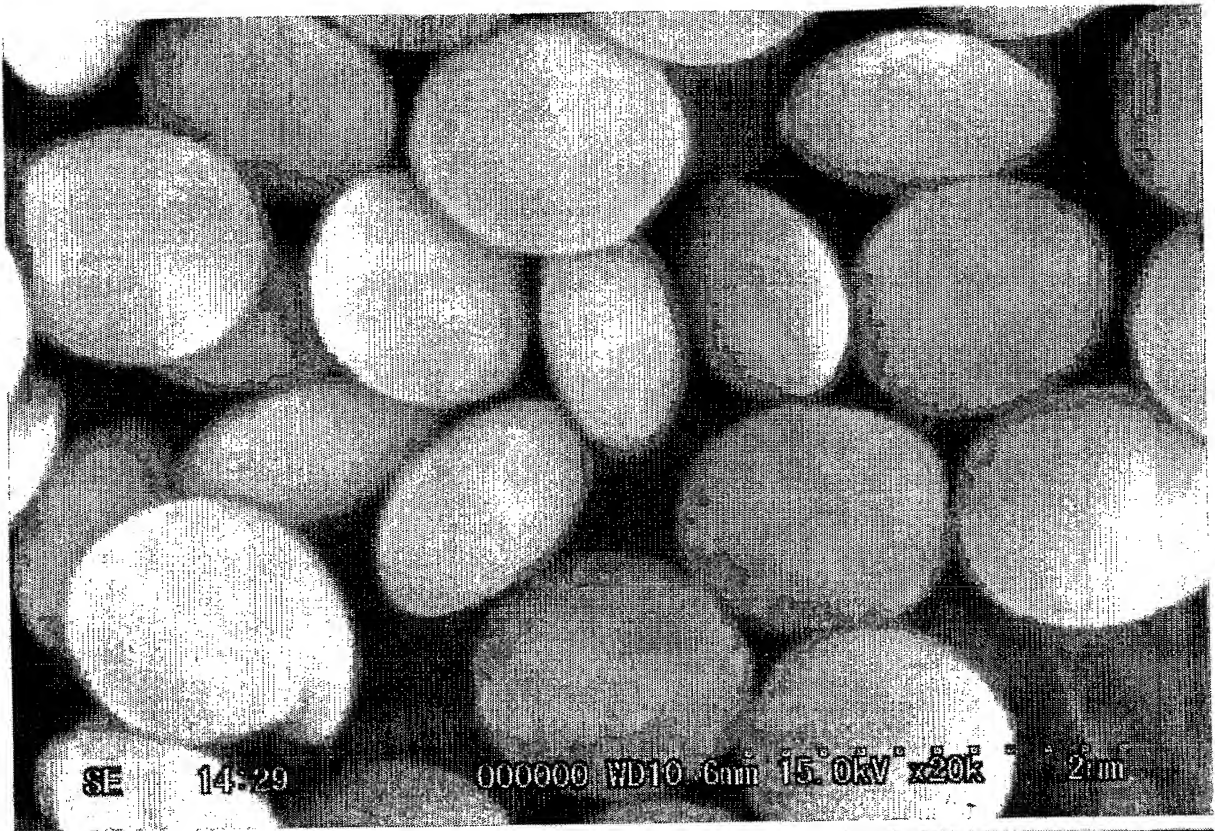


図 2

2um

【図 3】



図 3

2um

【図 4】

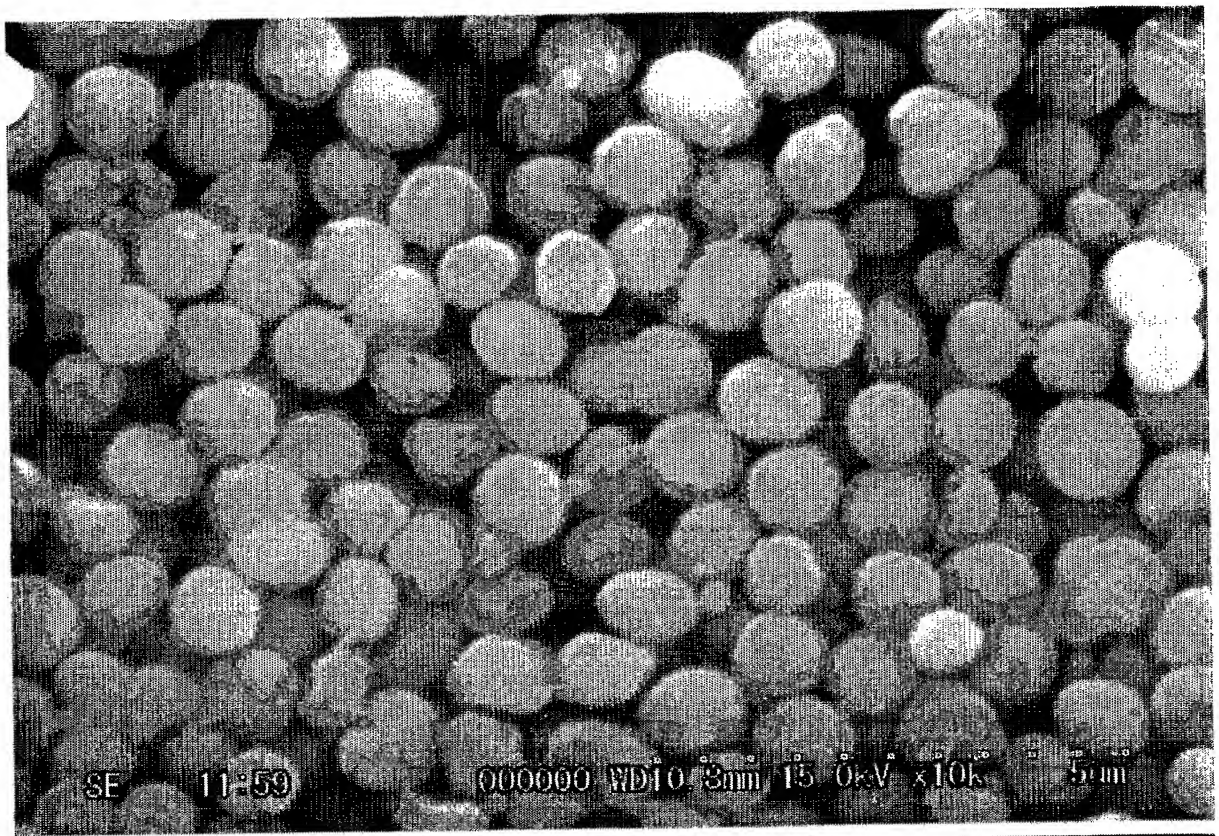


図 4

5um

【図 5】

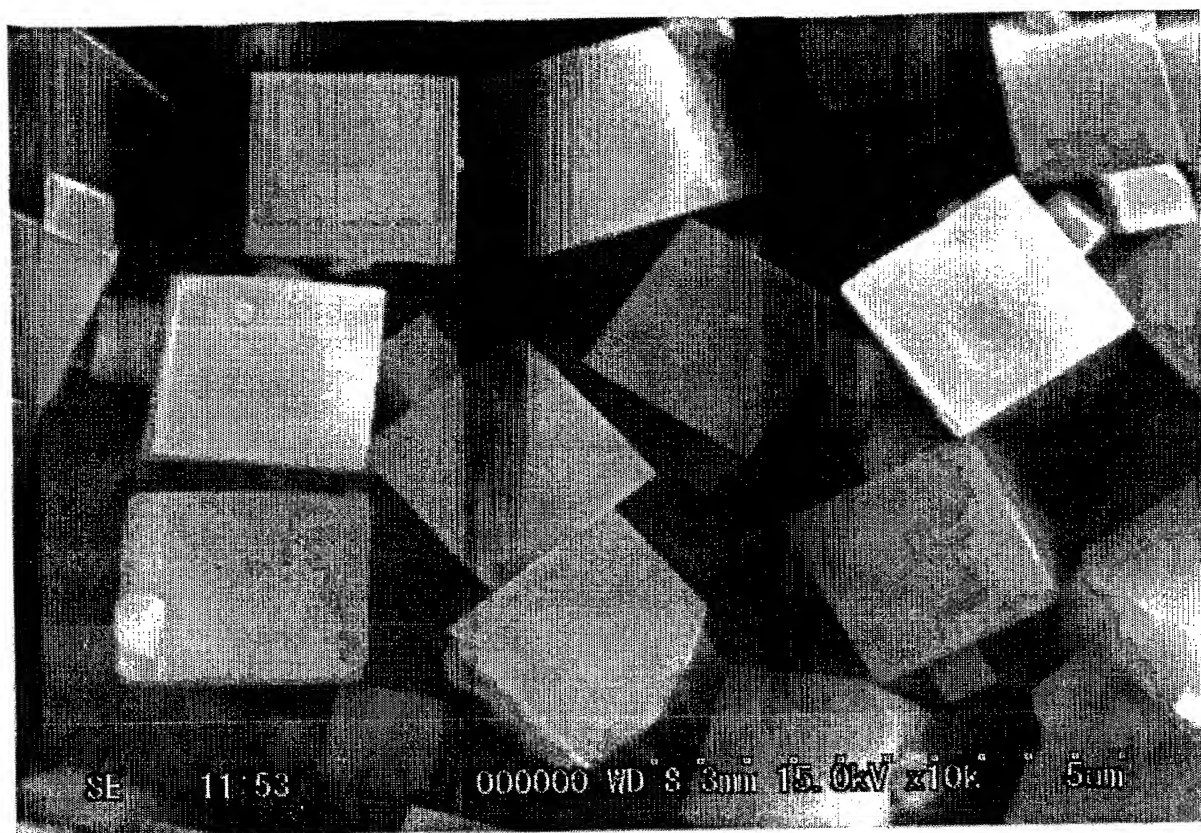


図 5

5um

【図 6】

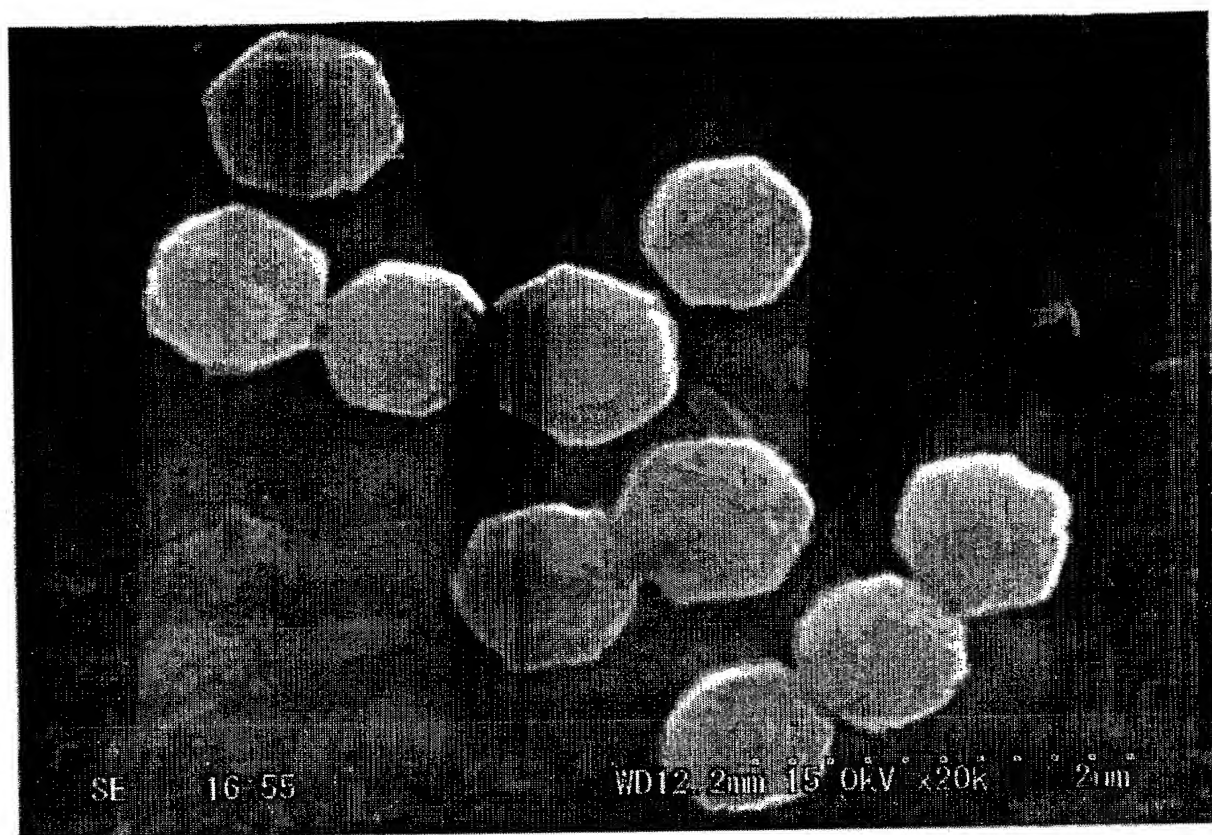


図 6

2um

【図 7】

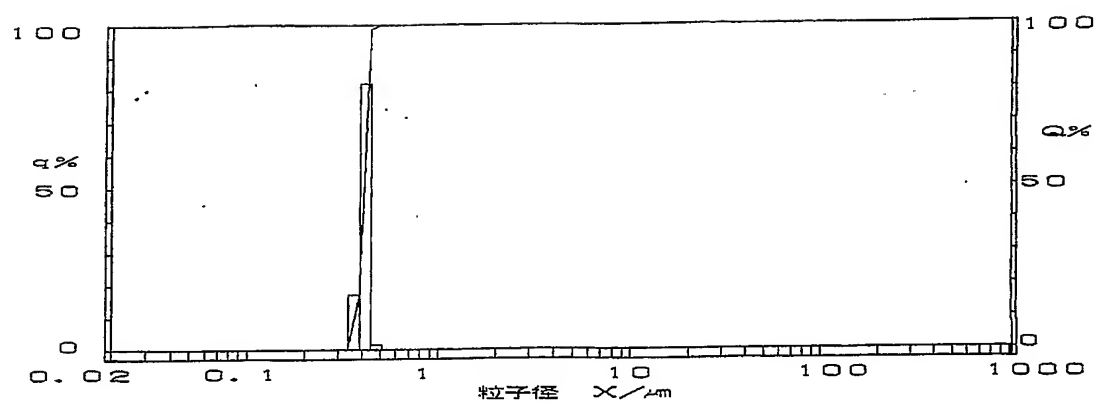


図 7

【図 8】

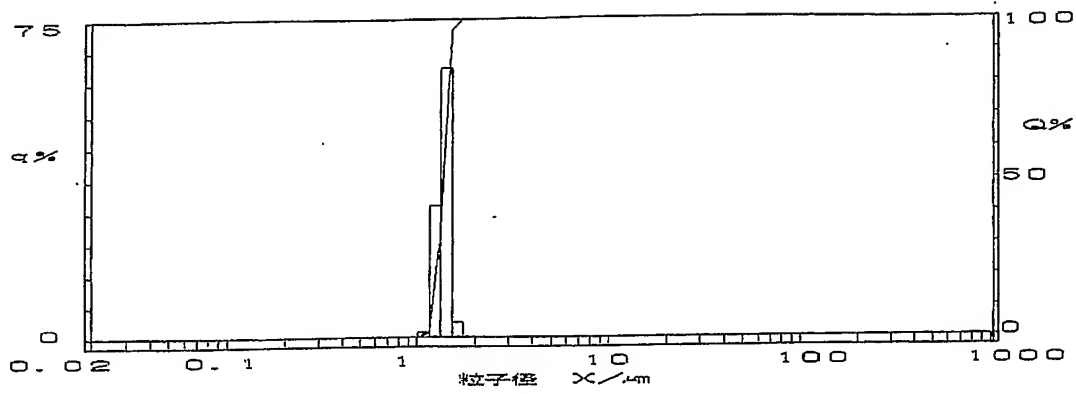


図 8

【図 9】

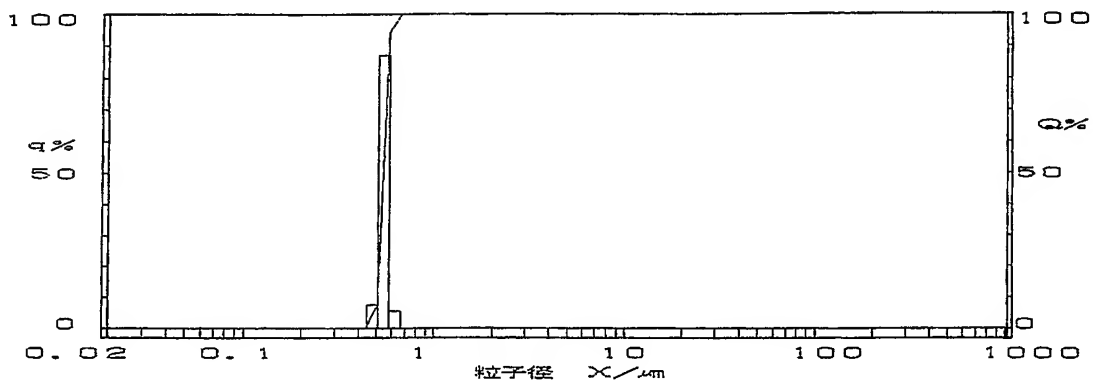


図 9

【図 10】

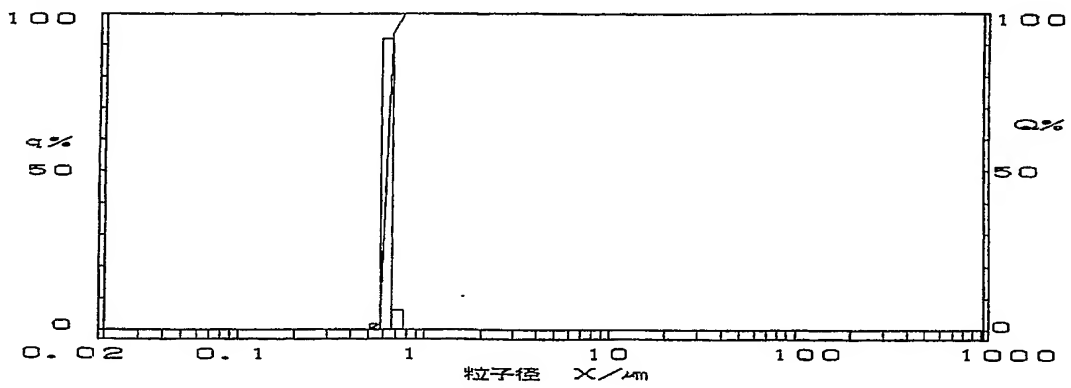


図 10

【図 11】

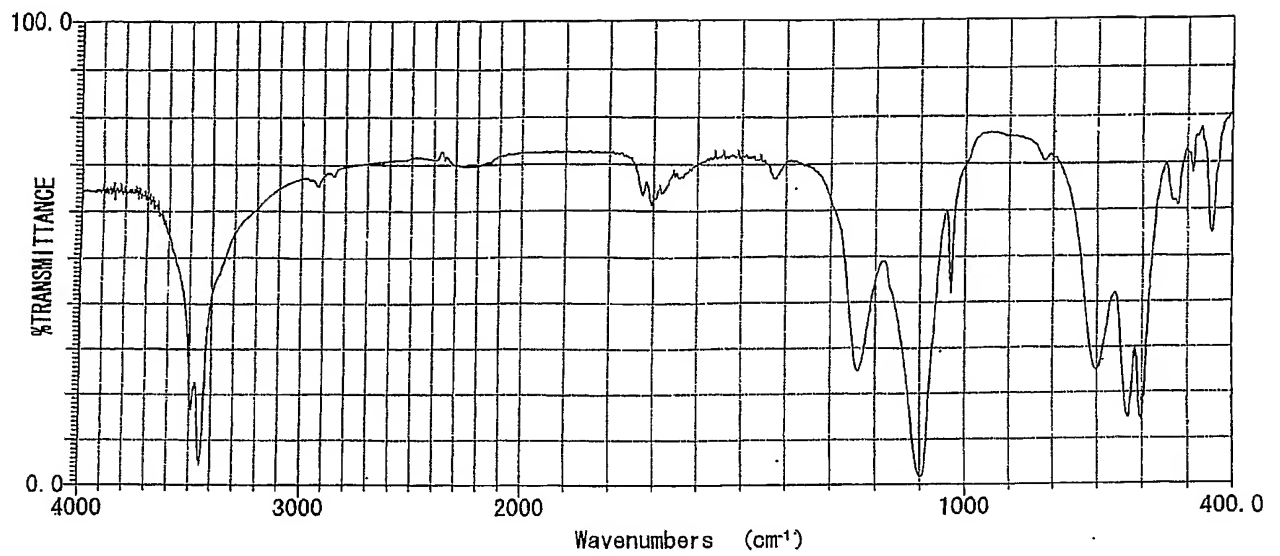


図 11

【図 12】

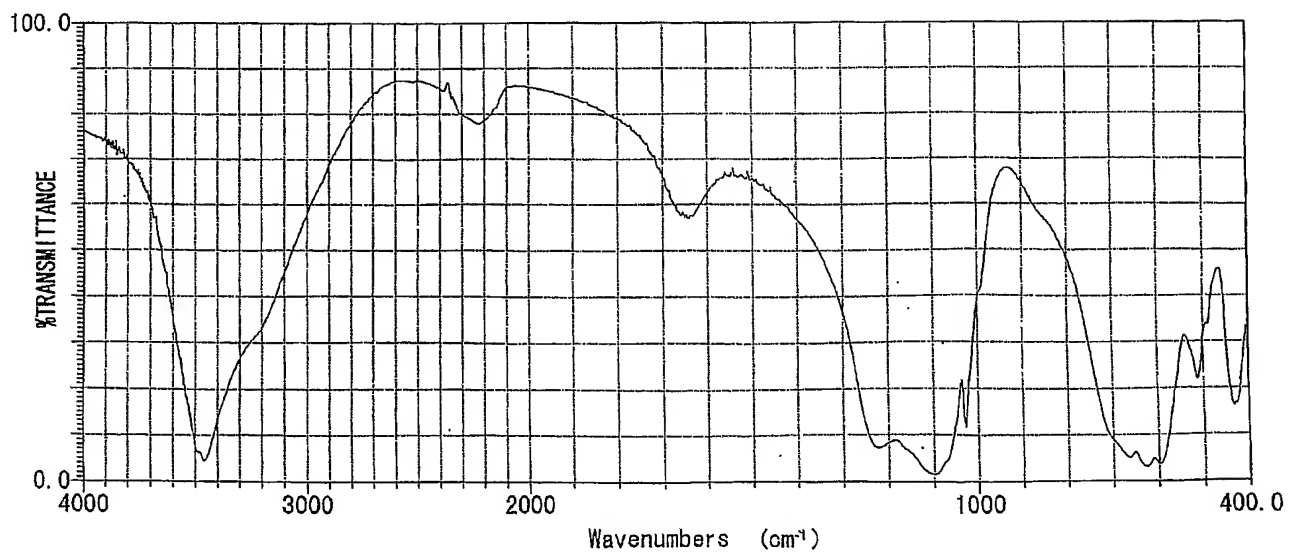


図 12

【図 13】

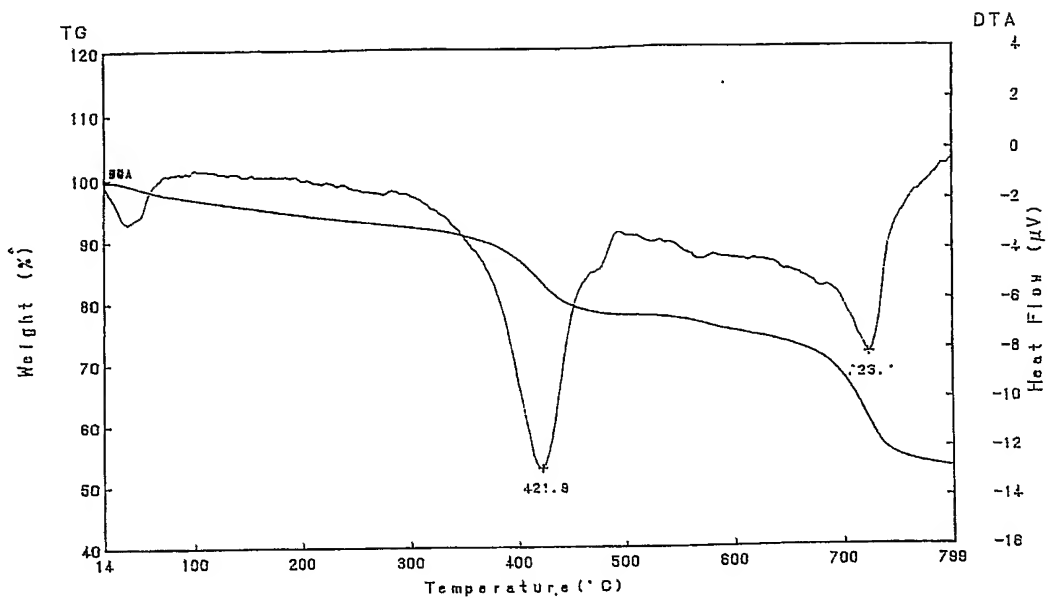


図 13

【図 14】

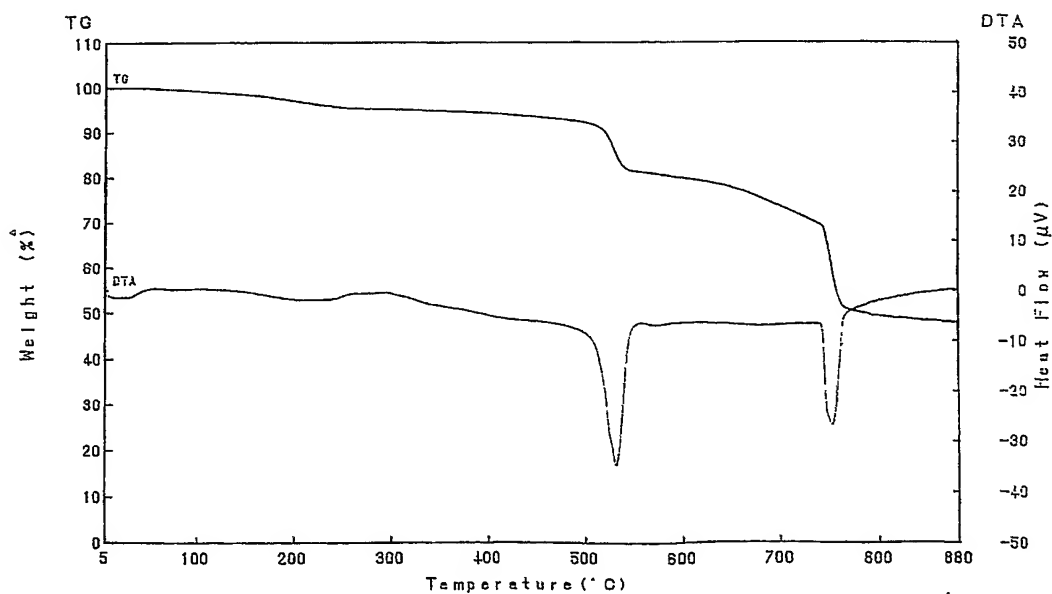


図 14

【図 15】

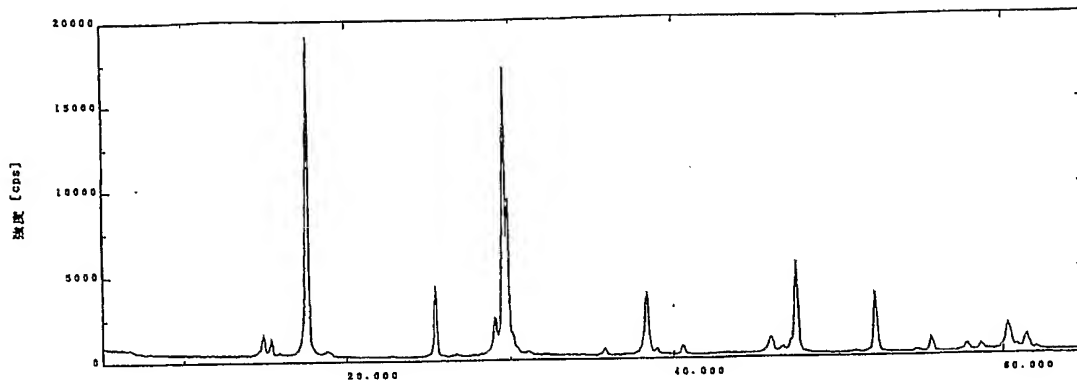


図 15

【図 16】

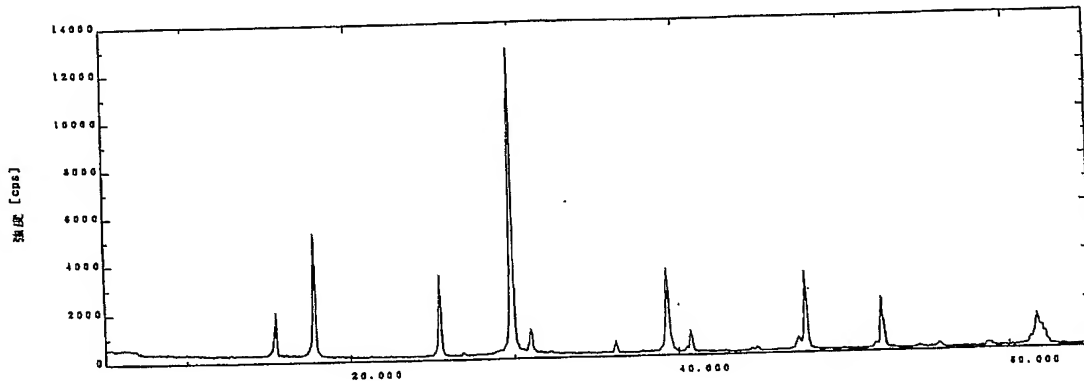


図 16

【図 17】

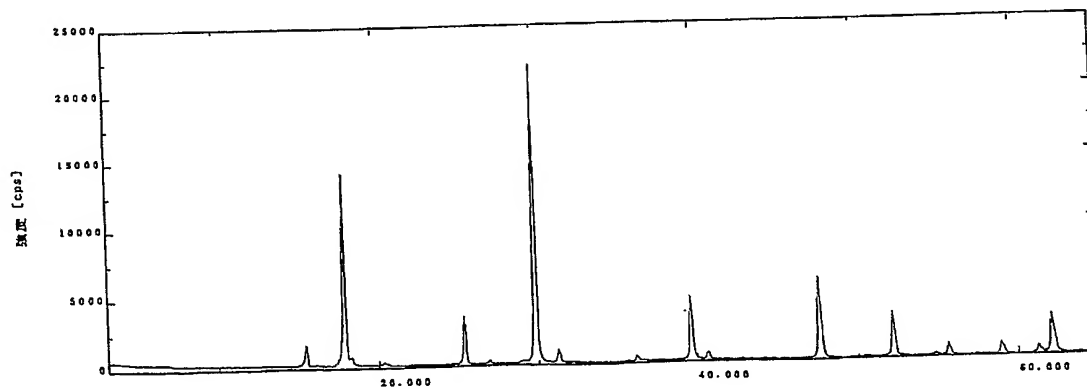


図 17

【図 18】

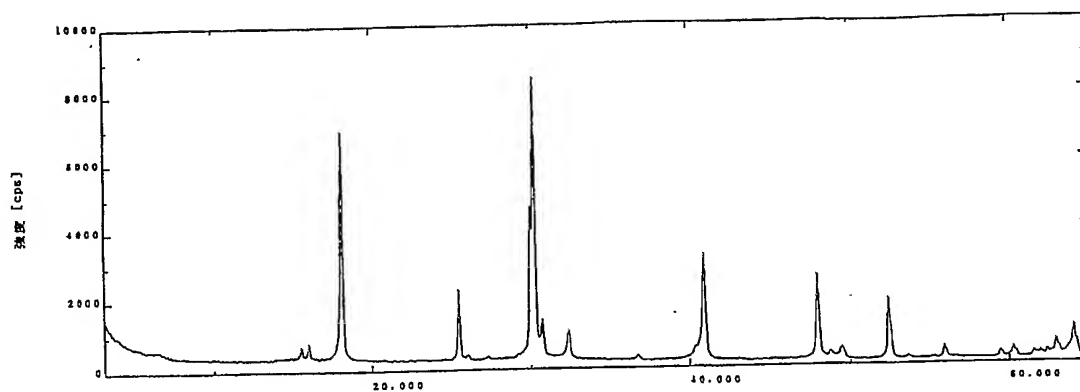


図 18

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 均一な粒子形状及び粒子径を示し、アルカリ物質吸着性に優れ、強酸環境下においてもその機能を失うことなく、樹脂・ゴム等への分散性が良好で、高密度で添加しても該樹脂・ゴム等本来の物理的特性を低下させることのないアルナイト類化合物粒子、その製造方法及び該アルナイト類化合物粒子を、吸着剤及び樹脂・ゴム等への添加剤に使用する方法の提供。

【解決手段】 三価金属硫酸塩と触媒としての一価陽イオンの硫酸塩および/または炭酸塩の混合溶液に一価陽イオンを含む水酸化アルカリの水溶液を添加し、加熱反応させる公知のアルナイト類化合物粒子の生成方法において、該加熱反応に際して有機酸を加える。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 2 5 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 6 2 4 8 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 1 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

香川県高松市屋島西町 3 0 5 番地

氏 名

協和化学工業株式会社